



**SUSANA MARIA FERREIRA  
MONTEIRO**

**DESENVOLVER E VALIDAR UM REVESTIMENTO  
ANTI-PÓ PARA ROLHAS NATURAIS**





**SUSANA MARIA FERREIRA  
MONTEIRO**

**DESENVOLVER E VALIDAR UM REVESTIMENTO  
ANTI-PÓ PARA ROLHAS NATURAIS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Sarah Lagorsse Pontes, Engenheira de Produto, Desenvolvimento e Inovação da Unidade Top Series da Amorim & Irmãos, S.A.



Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e avós.



## **o júri**

### **Presidente**

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Sarah Lagorsse Pontes

Engenheira do Produto, Desenvolvimento e Inovação da Unidade Top Series da Amorim & Irmãos, S.A.





## **agradecimentos**

À Professora Sílvia Rocha e à Doutora Sarah Pontes por toda a disponibilidade, pela orientação científica e aposta no meu trabalho.

À Engenheira Lúgia Loureiro pelo apoio, disponibilidade prestada e partilha de conhecimento.

À Engenheira Fátima Oliveira e à química Cristiana Santos, pela presença constante e ajuda ao longo destes meses de estágio.

À equipa da UI-Top Series pela afável receção e simpatia.

Aos meus Pais e Irmão pela oportunidade e incentivo neste caminho.



## **Palavras-chave**

Rolhas de cortiça, tratamento de superfície, revestimento polimérico, polímeros, teor de pó, ângulos de contacto, espectrofotometria uv-vis, MIR-ATR

## **Resumo**

A necessidade de proteger, de uma forma cada vez mais robusta, a bebida alcoólica da possível libertação de pó proveniente da rolha de cortiça, levou ao estudo e desenvolvimento de novas soluções de tratamento de superfície que reduzam este problema. Para tal, foram selecionados polímeros que tivessem potencial e que preenchessem uma série de requisitos inerentes à aplicação em vista. Inicialmente, polímeros de origem natural que, até ao momento, não tinham qualquer tipo de aplicação na indústria rolheira, como o poliquatérnio - 67, a gelatina e o gel de alginato foram aplicados em rolhas de cortiça. O desempenho destes, como tratamento de superfície, foi estudado e caracterizado, recorrendo não só, aos métodos de controlo de qualidade internos, como também a métodos de caracterização do revestimento, tais como: espectrofotometria de ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho médio de refletância total atenuada (MIR-ATR) e ângulos de contacto. Verificou-se que os tratamentos mais eficazes em termos de retenção de pó são os polímeros de poliquatérnio D e E, uma vez que cada rolha natural libertava, aproximadamente, 0,04 e 0,05 mg, respetivamente.

Posteriormente, novas combinações de parafina e silicone foram testadas e constatou-se que eram excelentes barreiras à libertação de pó (entre 0,1 a 0,6 mg/rolha).

Já numa fase final, realizou-se o processo de validação da parafina de alto ponto de fusão - composto que oferece maior resistência térmica em comparação com o atual tratamento utilizado.

De uma forma geral, todos os tratamentos testados serviam de barreira à libertação de pequenas partículas de cortiça para a bebida. Mas para além disso, foram reunidos outros requisitos que os tornaram aptos para a aplicação em vista, como o facto de reduzirem o atrito entre a rolha e o gargalo da garrafa.



**Keywords**

Cork stoppers, surface treatment, polymeric coating, polymers, powder content, contact angle, UV-vis spectrophotometry, MIR-ATR

**Abstract**

The need to protect, in efficient way an alcoholic from the released cork powder, led to the study and development of new surface treatment solutions to reduce this problem. In order to do this, were selected and developed polymers which have potential and who satisfy a number of requirements relating to the application in view. Thus, it was selected new polymers from natural sources, that up to now, didn't have any application in the cork stopper industry, as was the case of polyquaternium - 67, gelatin and alginate gel. The performance of these polymers, as surface treatment, was studied and characterized using, not only the internal quality control methods, but also methods of characterization of the polymeric coating, such as: ultraviolet-visible spectrophotometry, medium infrared spectroscopy attenuated total reflectance (ATR-MIR) and contact angles. It was found that the most effective treatments in terms of dust holding were polyquaternium polymers D and E, since each natural cork freed approximately 0,04 and 0,05 mg, respectively.

In a second stage, new combinations of paraffin and silicon were tested in cork stoppers and was found that they are an excellent barrier to the release of powder (from 0,1 to 0,6 mg / cork stopper).

In a final stage, it was possible to begin the process of validation of the high melting point paraffin - compound that provides greater thermal resistance compared to the current treatment.

In general, all treatments tested served as a barrier to the release of small particles of cork to the alcoholic drink. But in addition, other requirements were found that made them suitable for application as surface treatments, such the fact of reducing the friction between the cork and the bottle neck.



## Índice

<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>iii</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de acrónimos e abreviaturas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de símbolos .....</b>	<b>vii</b>
<b>1. Enquadramento do trabalho .....</b>	<b>1</b>
<b>2. A cortiça, um produto natural com qualidades únicas .....</b>	<b>3</b>
2.1. Estrutura macroscópica .....	3
2.2. Estrutura microscópica .....	4
2.3. Composição química e propriedades .....	5
2.4. Tipos de rolha de cortiça existentes na Amorim & Irmãos .....	7
2.5. Processo de produção de rolhas capsuladas .....	8
2.6. Tratamentos de superfície aplicados em rolhas capsuladas .....	11
2.6.1. Tipos de polímeros .....	11
2.6.2. Tratamentos de superfície tradicionais .....	12
2.6.3. Novos tratamentos de superfície .....	13
2.6.3.1. Polímeros naturais .....	13
2.6.3.1.1. Poliquatérnio 67 .....	13
2.6.3.1.2. Gelatina comercial .....	14
2.6.3.1.3. Alginato de sódio com precipitação de iões $Ca^{2+}$ .....	15
2.6.3.2. Tratamentos de superfície à base de parafina e silicone .....	15
2.6.3.2.1. Parafina de alto ponto de fusão .....	15
2.6.3.2.2. Elastómero e copolímero de silicone .....	15
2.7. Organização da tese .....	16
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>17</b>
3.1. Métodos de deposição do filme polimérico .....	18
3.1.1. À escala laboratorial .....	18
3.1.2. À escala piloto .....	18
3.2. Métodos de controlo de qualidade do tratamento de superfície em rolhas capsuladas .....	19

3.2.1.	Ensaios químicos, físicos e mecânicos .....	19
3.2.2.	Testes visuais.....	23
3.2.3.	Testes de colagem .....	23
3.3.	Caracterização do revestimento polimérico .....	24
3.3.1.	Determinação de ângulos de contacto .....	24
3.3.2.	Migração de cor.....	24
3.3.3.	Migração do revestimento para a solução etanólica.....	24
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>25</b>
4.1.	Análise do desempenho de polímeros de origem natural.....	25
4.1.1.	Análise do desempenho do Poliquatérnio - 67 .....	25
4.1.2.	Análise do desempenho da gelatina e alginato de sódio com precipitação de iões de $Ca^{2+}$ .....	32
4.2.	Análise do desempenho de novos tratamentos de superfície à base de parafina e silicone.....	36
4.2.1.	Combinações de parafina e de silicone .....	36
4.2.2.	Copolímero de silicone.....	43
4.3.	Processo de validação da parafina de alto ponto de fusão.....	49
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>55</b>
5.1.	Outros trabalhos .....	56
5.2.	Apreciação final .....	56
	<b>Referências.....</b>	<b>57</b>
	<b>Apêndices .....</b>	<b>60</b>
	Apêndice A - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas sem tratamento de superfície. ....	60
	Apêndice B - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com os vários tipos de poliquatérnio. ....	62
	Apêndice C – Resultados dos ensaios de teor de pó.....	71
	Apêndice D – Resultados absorção em estufa.....	75



## Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução temporal da estrutura macroscópica da cortiça (adaptado[9]).	3
Figura 2 – Principais direções do crescimento das células de cortiça [10].	4
Figura 3 – Modelo proposto por Bernards para a suberina presente na batata (adaptado[12]).	5
Figura 4 – Estruturas esquemáticas dos álcoois cumarílico (1), coniferílico (2) e sinapílico (3) [16].	6
Figura 5 – Tipo de rolhas existentes: a) Rolha natural, b) Rolha aquamark, c) Rolha helix, d) Rolha spark, e) Rolha top twin, f) Rolha microaglomerada, g) Rolha capsulada h) Rolha aglomerada [23].	7
Figura 6 – Fluxo produtivo de uma rolha capsulada.	8
Figura 7 – Algumas das etapas do processo de fabrico de rolhas capsuladas: a) Cozedura, b) Brocagem, c) Lavação, d) Injeção, e) e f) Gravação [24], [26].	10
Figura 8 – Estrutura de polímeros lineares, ramificados e reticulados (adaptado [39]).	12
Figura 9 – Estrutura química do poliquatérnio 67 [31].	14
Figura 10 – Esquema dos vários níveis de carga relativa e substituições hidrofóbicas dos polímeros de poliquatérnio.	14
Figura 11 – Esquema ilustrativo bidimensional da estrutura, em rede, do hidrogel formado sobre a superfície da rolha [33].	15
Figura 12 – Esquema demonstrativo da aplicação do revestimento polimérico nas rolhas naturais.	18
Figura 13 – Esquema das etapas envolvidas durante a fase de tratamento de superfície. ...	18
Figura 14 – Higrómetro: aparelho que permite medir manualmente a humidade.	20
Figura 15 – Equipamento laboratorial que mede forças de inserção e de extração.	21
Figura 17 – Comparação dos valores de teor de pó obtidos nos vários tipos de rolha.	25
Figura 18 – Forças de inserção obtidas em rolhas tratadas com diferentes tipos de poliquatérnio (A-H).	26
Figura 19 – Forças de extração obtidas em rolhas tratadas com vários tipos de poliquatérnio (A-H).	27
Figura 20 – Exemplos de ensaios de marcas de tratamento realizados: a) em rolha natural; b) em rolha colmatada.	28
Figura 21 – Aspeto das rolhas colmatadas: a) sem tratamento de superfície; b) com tratamento de superfície; após estarem em contacto com a solução etanólica durante 28 horas a 40 °C.	28

Figura 22 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio A a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície..	30
Figura 23 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio A a 05% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície. ....	30
Figura 24 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio A a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície. ....	31
Figura 25 – Comparação de valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com os polímeros em estudo com os valores de teor de pó obtidos em rolhas tratados com dois dos tratamentos tradicionais.....	32
Figura 26 – Forças de inserção e de extração obtidas em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato. ....	33
Figura 27 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gelatina 0,5%. ....	34
Figura 28 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gelatina 1%. ....	34
Figura 29 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gel de alginato. ....	34
Figura 30 – Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com gelatina a 0,5 e 1% e sem tratamento de superfície.....	35
Figura 31 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com o gel de alginato e sem tratamento de superfície.....	36
Figura 32 – Valores de teor de pó obtidos nos vários tratamentos de superfície a diferentes concentrações. ....	37
Figura 33 – Quantidade de água destilada absorvida pelas rolhas em função de cada tratamento de superfície e concentração. ....	38
Figura 34 – Quantidade, em %, de etanol absorvida pelas rolhas em função de cada tratamento de superfície e concentração. ....	38
Figura 35 – Forças de inserção para cada tipo de tratamento e concentração. ....	40
Figura 36 – Forças de extração, em daN, para cada tratamento de superfície e concentração. ....	40
Figura 37 - Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com emulsão de parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone em função do tempo. ....	41

Figura 38 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone em função do tempo. ....	41
Figura 39 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com elastômero de silicone em função do tempo. ....	42
Figura 40 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com revestimento e elastômero de silicone em função do tempo. ....	42
Figura 41 – Aspetto visual inicial de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas. ....	44
Figura 42 – Aspetto visual de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone de baixa concentração, após estarem em contacto com uma solução hidroalcoólica. ....	44
Figura 43 – Aspetto visual de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone de elevada concentração, após estarem em contacto com uma solução hidroalcoólica. ....	44
Figura 44 – Valores de teor de pó, em mg/rolha, obtidos nos vários tipos de rolha. ....	45
Figura 45 – Forças de extração obtidas nos vários tipos de rolha. ....	46
Figura 46 – Imagens que evidenciam a diferença entre: a) um tratamento de superfície intacto; e um b) tratamento de superfície quebrado. ....	46
Figura 47 – Valores de absorvância obtidos em rolhas de cortiça natural tratadas com copolímero de silicone em função do tempo. ....	47
Figura 48 – Valores de absorvância obtidos em rolhas colmatadas tratadas com copolímero de silicone em função do tempo. ....	48
Figura 49 – Valores de absorvância obtidos em rolhas microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone em função do tempo. ....	48
Figura 50 – Aspetto final de rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão após terem permanecido 24 horas em contacto com uma solução hidroalcoólica a 12% (v/v) corada. ...	51
Figura 51 – Quantidade de líquido absorvido em função da concentração do tratamento de superfície aplicado em rolhas naturais. ....	52
Figura 52 – Valores de forças de extração obtidas em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão com várias concentrações (baixa, média e alta). ....	54

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Análise quantitativa da composição química da cortiça. ....	7
Tabela 2 – Métodos utilizados na avaliação dos tratamentos de superfície em estudo. ....	17
Tabela 3 – Especificações aceites na determinação das dimensões de rolhas de cortiça. ...	19
Tabela 4 – Valores limite de teor de pó admitido por cada tipo de rolha. ....	20
Tabela 5 - Tabela resumo dos polímeros de poliuretano testados. ....	25
Tabela 6 – Informação sobre as garrafas e rolhas utilizadas nos ensaios de determinação de forças de inserção e de extração. ....	26
Tabela 7 – Ângulos de contacto obtidos em rolhas tratadas com vários tipos de poliuretano. ....	29
Tabela 8 – Frequências vibracionais características dos compostos extratáveis [44]–[46].	31
Tabela 9 – Valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com gelatina e alginato de cálcio. ....	32
Tabela 10 – Ângulos de contacto obtidos, em graus, nos vários tratamentos de superfície em estudo. ....	35
Tabela 11 – Percentagem de falha no plano de colagem nos diferentes testes efetuados. ..	39
Tabela 12 – Ângulos de contacto obtidos em rolhas tratadas com os vários polímeros em estudo. ....	43
Tabela 13 – Valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com copolímero de silicone nas várias concentrações. ....	47
Tabela 14 – Percentagem de falha no plano de colagem em rolhas tratadas com copolímero de silicone no teste de colagem simples. ....	49
Tabela 15 – Dimensões, massa e peso específico obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de média concentração. ....	50
Tabela 16 – Valores de humidade obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de média concentração. ....	50
Tabela 17 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentração média. ....	51
Tabela 18 – Valores de teor de peróxidos obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão. ....	52
Tabela 19 – Quantidade de tratamento obtido em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão. ....	53
Tabela 20 – Percentagens das várias classes visuais presentes em rolhas naturais. ....	53
Tabela 21 – Valores de forças de extração obtidas em rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentração média. ....	54

## Lista de acrónimos e abreviaturas

Alto Ponto de fusão	<b>APF</b>	
Código Internacional das Práticas Rolheiras	<b>CIPR</b>	
Desvio Padrão	<b>DP</b>	
Investigação e desenvolvimento	<b>I&amp;D</b>	
Organização internacional da padronização	<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
Espectroscopia de infravermelho médio de reflectância total atenuada	<b>MIR-ATR</b>	Medium infrared Attenuated Total Reflectance
Norma Portuguesa	<b>NP</b>	
Referência	<b>Ref.</b>	
Tratamento de superfície	<b>TS</b>	
Ultravioleta-Visível	<b>Uv-Vis</b>	
Volume/volume	<b>v/v</b>	

## Lista de símbolos

Símbolo		Unidades
$\phi$	Ângulo de contacto	graus
<b>t</b>	Tempo	dias
<b>m<sub>i</sub></b>	Massa inicial da rolha	g
<b>m<sub>f</sub></b>	Massa final de rolha	g
<b>L</b>	Comprimento	mm
<b>F. I.</b>	Forças de inserção	daN
<b>F. E.</b>	Forças de extração	daN
<b>d</b>	Diâmetro	mm
<b>Abs.</b>	Absorvância	%



## 1. Enquadramento do trabalho

A Amorim & Irmãos, S.G.P.S. faz parte da Corticeira Amorim, que é a maior empresa transformadora de cortiça do mundo, e está sediada no concelho de Santa Maria da Feira. Teve a sua génese numa pequena fábrica de rolhas de cortiça, criada em 1870 em plena região do Vinho do Porto [1].

Sob o constante desafio de elevar a qualidade da cortiça, de forma competitiva, diferenciada e inovadora, a Corticeira Amorim possui mais de 80 empresas das quais 66 são fora de Portugal e exporta cerca de 95% da sua produção, principalmente para a Europa e Estados Unidos da América [2]. Desenvolve aplicações de cortiça, como as rolhas, e produtos que incorporam avançada tecnologia de fabrico e elevados padrões de I&D (Investigação e Desenvolvimento) que permitem oferecer, aos seus clientes como são os da indústria automóvel, aeronáutica, da construção [1], produtos de elevada qualidade.

A Amorim lidera uma atividade sustentável exemplar, pois promove a colheita cíclica da cortiça sem nunca danificar o sobreiro, o que torna a cortiça, um recurso natural e renovável. Como prova de isso mesmo, a Corticeira Amorim foi premiada, em 2012, com o Selo de Sustentabilidade pela Plataforma para a Construção Sustentável, cumprindo 11 dos critérios sujeitos a avaliação [3].

A TopSeries, unidade onde foi realizado este projeto, produz rolhas capsuladas únicas com soluções exclusivas e diferenciadoras, disponíveis em quatro segmentos de mercado distintos: Prestige, Elegance, Premium e Classic Value por forma a responder eficazmente às necessidades e tendências do mercado global. A rolha capsulada é constituída por um corpo de cortiça e uma capsula – elemento decorativo com um *design* diferenciador [4].

Com o aparecimento no mercado de vedantes alternativos, a exigência foi sendo cada vez mais crescente, pelo que levou à necessidade de melhorar alguns dos pontos menos fortes observados no desempenho das rolhas de cortiça, como a libertação de pequenas partículas de pó para a bebida alcoólica - facto que preocupa produtores de bebidas espirituosas que apostaram na substituição de vedantes de plástico por vedantes naturais. Uma forma de reduzir ou evitar a migração dessas partículas para a bebida é através da otimização do seu tratamento de superfície. No processo produtivo de rolhas de cortiça, a etapa de tratamento de superfície passa por aplicar um ou mais produtos que têm como principais objetivos: lubrificar a rolha de modo a permitir um arrolhar e desenvolver repetitivo e garantir uma boa estanquicidade da garrafa.

Assim, o presente trabalho teve como por objetivo acrescentar conhecimento novo na área dos tratamentos de superfície através da pesquisa, teste e validação de novos tratamentos de superfície para rolhas de cortiça destinadas a engarrafar bebidas espirituosas (bebidas com teor

alcoólico máximo de 50% (v/v)). Os novos produtos deverão apresentar melhores desempenhos no que diz respeito à:

- Redução da libertação de partículas de cortiça para a bebida;
- Capacidade de impermeabilização da superfície da rolha;
- Afinidade com o substrato, evitando a migração do tratamento para a bebida;
- Distribuição homogénea, em camada fina, sobre a superfície da rolha;

Para além destes objetivos, os tratamentos deverão ser flexíveis, resistentes e estar de acordo com o Código Internacional de Práticas Rolheiras e com a legislação em vigor no que diz respeito à compatibilidade alimentar.



## 2. A cortiça, um produto natural com qualidades únicas

Do sobreiro, *Quercus suber* L., árvore que se encontra situada no mediterrâneo ocidental, é extraída a cortiça. De entre várias características únicas que distinguem o sobreiro das restantes árvores, sobressai a capacidade de regeneração que se encontra associada ao felogénio [5] – tecido meristemático com capacidade de divisão celular – pois deste, pode extrair-se cortiça, em média, 15 a 18 vezes com intervalos mínimos de 9 anos, partindo do pressuposto que o descortiçamento é feito por profissionais experientes e que não se provoca qualquer tipo de dano ao sobreiro [6].

O montado, conjunto de sobreiros, é fortemente implantado em Portugal e representa cerca de 21% da área florestal e mais de 50% da produção mundial de cortiça [7].

A chamada cortiça virgem, resultante da primeira extração, apresenta uma estrutura muito irregular e com uma elevada dureza que a torna difícil de manusear, sendo por isso, imprópria para fabrico de rolhas. Esta é obtida quando a árvore apresenta um perímetro de 70 cm e uma altura de 1,20 m do solo [8]. Após nove anos, obtém-se a cortiça secundária, com uma estrutura menos dura, mas ainda assim, imprópria para o fabrico de rolhas. Só no terceiro descortiçamento e seguintes é que se obtém cortiça de qualidade com uma estrutura regular, à qual é chamada cortiça amadia ou de reprodução [7].

### 2.1. Estrutura macroscópica

Ao analisar macroscopicamente a estrutura da cortiça são retirados indicadores relativos à qualidade e aptidão deste tipo de material para o fabrico de rolhas, tais como a quantidade de poros e a espessura das placas. Com efeito, na Figura 1 é possível examinar o processo evolutivo da cortiça desde a exposição do entrecasco ao meio ambiente, após a mesma ser extraída, até ao crescimento da camada celular que constitui a cortiça.

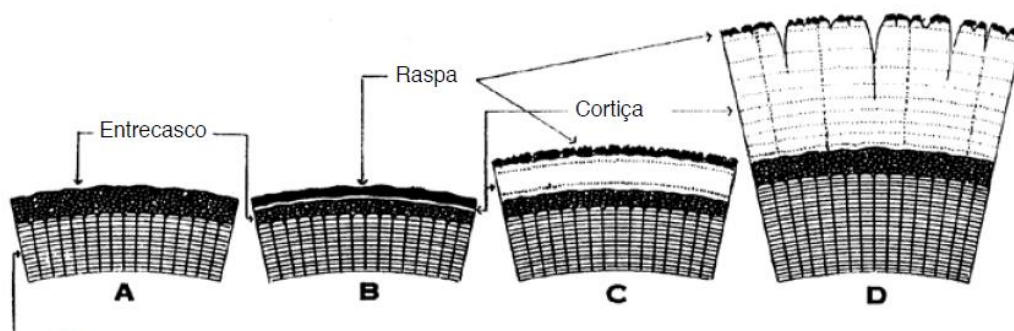


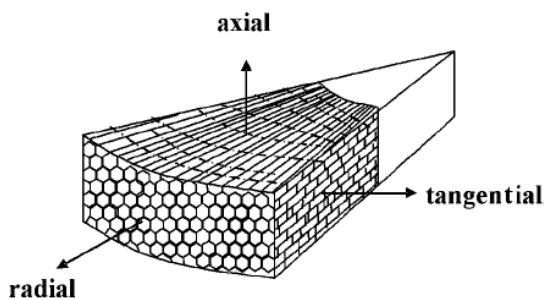
Figura 1 – Evolução temporal da estrutura macroscópica da cortiça (adaptado[9]).

Após se extrair a cortiça do sobreiro, a parte externa do entrecasco fica exposta ao meio ambiente desencadeando assim um novo ciclo de desenvolvimento do tecido suberoso. Dá-se então o crescimento de novas células que vão forçar o deslocamento da parte exterior do entrecasco originando a raspa, que é o principal constituinte da parte externa da cortiça. A cortiça virgem não apresenta esta camada. Por sua vez, na face interna da nova camada celular, designada por “barriga”

ou “ventre”, encontra-se a última camada de crescimento anual que apresenta menor elasticidade do que as outras camadas e orifícios dos canais lenticulares [9].

Entre as duas faces, encontra-se o tecido suberoso que constitui a cortiça propriamente dita, onde são facilmente observados os anéis de crescimento. Os períodos de abrandamento ou paragem do crescimento celular manifestam-se pelo aparecimento de zonas escuras intercaladas de zonas de tonalidade clara. Estas zonas, para além de serem facilmente reconhecíveis, apresentam dimensões de células e espessura diferentes, dependendo do período sazonal. Dentro das descontinuidades encontram-se canais lenticulares que atravessam radialmente a cortiça e que transversalmente dão origem aos poros.

A cortiça é anisotrópica. As três principais direções do crescimento celular da cortiça são a radial, paralela aos raios da árvore; a axial, na direção do eixo longitudinal do tronco; e a tangencial, perpendicular às outras duas, conforme apresenta a Figura 2. No entanto a anisotropia deixa de ser sentida no caso de um aglomerado de cortiça, uma vez que a orientação da cortiça é totalmente aleatória [9].



**Figura 2 – Principais direções do crescimento das células de cortiça [10].**

## **2.2. Estrutura microscópica**

Ao estudar microscopicamente a estrutura celular da cortiça é possível observar o material do ponto de vista da sua microestrutura, bem como a sua composição química. Em termos microscópicos, a cortiça pode ser descrita como um tecido homogéneo de paredes finas dispostas de forma regular sem espaços livres entre si. Estas células têm a forma de prismas hexagonais empilhadas base a base em colunas paralelas à direção radial, idênticas à de uma colmeia [10].

De notar que, não é apenas a forma estrutural em que as células se dispõem que confere à cortiça propriedades tão únicas, mas também a própria natureza das membranas celulares. O volume das paredes celulares representa cerca de 10 a 15% do volume total, o que quer dizer que cerca de 85 a 90% são espaços vazios, responsáveis pelo isolamento e resiliência do material. A própria parede celular é constituída por duas camadas de natureza celulósica, duas de suberina, componente responsável pela impermeabilidade da cortiça, e uma camada média de lenhina, que confere rigidez e estrutura à cortiça [7].

### 2.3. Composição química e propriedades

Quimicamente, o tecido suberoso é constituído por componentes estruturais de forma polimérica complexa e extensa que representam cerca de 85% da sua massa seca, e os restantes 15% são constituintes não estruturais [9]. Os constituintes estruturais são polímeros de elevado peso molecular, constituídos por monómeros. Nestes incluem-se os polissacarídeos, como a celulose e a hemicelulose, os polifenólicos, que inclui a lenhina, e os poliésteres alifáticos, como a suberina.

**Suberina:** é o principal constituinte da cortiça, e por consequência, a especificidade das propriedades da cortiça decorre, em grande parte, da composição e estrutura da mesma. É considerada como a principal responsável pelas características hidrofóbicas e de isolamento da cortiça [11].

É um biopolímero natural constituído por dois domínios, aromático e alifático.

O domínio aromático é subdividido em duas partes distintas, a primeira composta por unidades de ácido hidróxicinâmico esterificadas por glicerol ou ácidos gordos do tipo  $\omega$ -hidróxi. A segunda é constituída por unidades de ácido hidróxicinâmico ligadas entre si.

O domínio alifático é constituído por segmentos de poliéster ramificados, compostos essencialmente por cadeias de ácidos gordos do tipo  $\omega$ -hidróxi e ácidos gordos  $\alpha$ - $\omega$ -dicarboxílicos unidos entre si através de unidades de glicerol [13], [14]. Bernards propôs um modelo para a suberina presente na batata que se encontra apresentado na Figura 3.

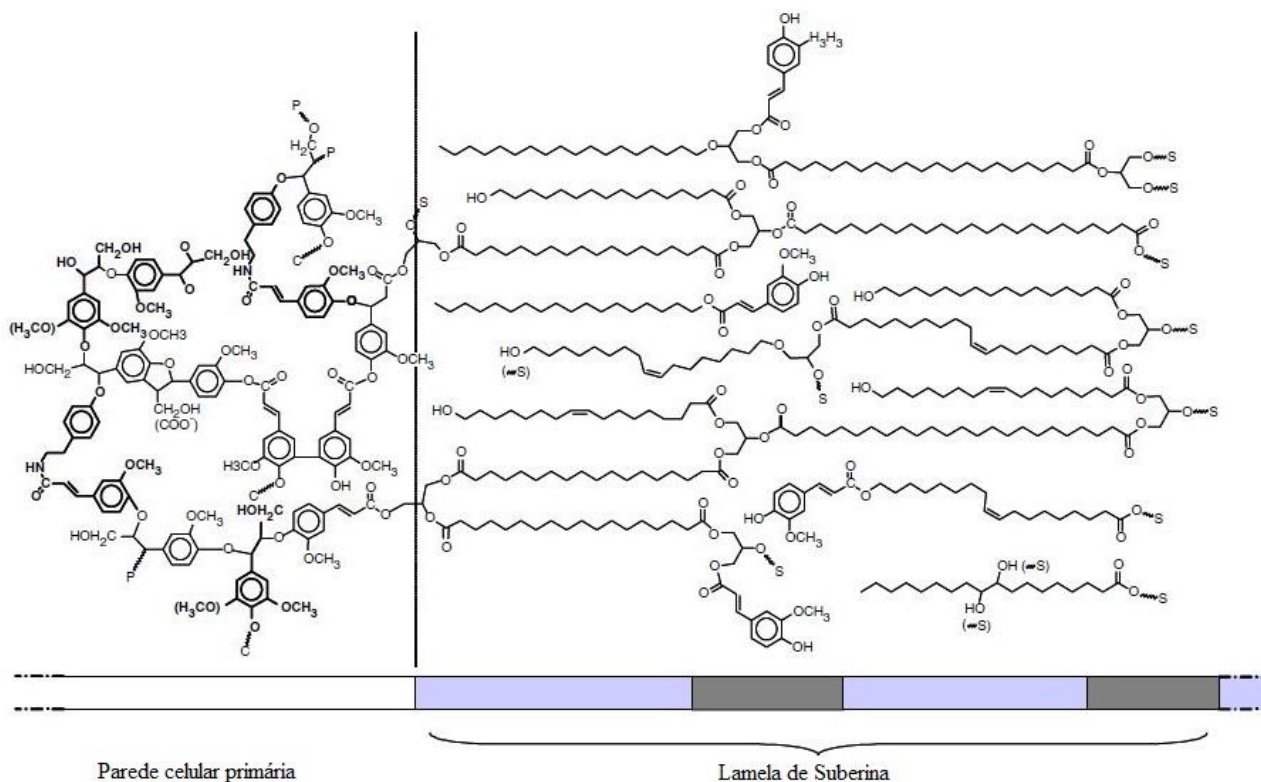
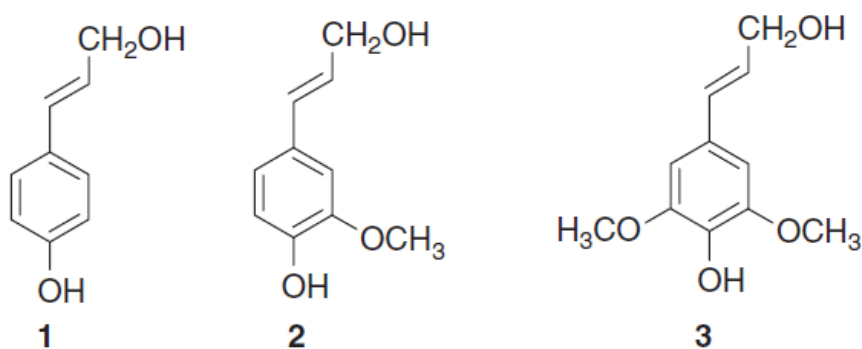


Figura 3 – Modelo proposto por Bernards para a suberina presente na batata (adaptado[12]).

**Lenhina:** é um heteropolímero de natureza aromática com uma estrutura rígida e com ligações covalentes fortes, que funciona como um material de ligação entre os constituintes da parede celular. Pode ser definida como um material amorfo reticulado formado a partir da polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico[15], apresentados na Figura 4.



**Figura 4 – Estruturas esquemáticas dos álcoois cumarílico (1), coniferílico (2) e sinapílico (3) [16].**

#### **Polissacarídeos:**

A celulose é um homopolímero linear constituído por unidades  $\beta$ -D-glucopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), e na cortiça encontra-se presente na parede primária e terciária [17].

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados, constituídos por várias moléculas de baixo peso molecular, tais como as pentoses e as hexoses [17].

**Extratáveis:** são moléculas pequenas, fáceis de remover por simples dissoluções em solventes e dividem-se em ceroides, que influenciam nas características de impermeabilização da cortiça, e nos compostos fenólicos, que desempenham funções protetoras contra o ataque de organismos biológicos e são os principais responsáveis pela cor [18].

**Componentes Inorgânicos:** designados por cinzas pois, por norma, são analisados a partir da inceneração da matéria orgânica. Os principais componentes mais encontrados na cortiça são potássio, cálcio, magnésio, sódio e fosforo [11].

A composição química da cortiça depende de vários fatores, como, a origem geográfica, as condições climáticas e do solo, a idade (virgem ou amadia), entre outras, podendo portanto, conter na sua composição mais ou menos quantidade de cada componente. A Tabela 1 resume algumas das análises da composição química da cortiça, encontradas na literatura.

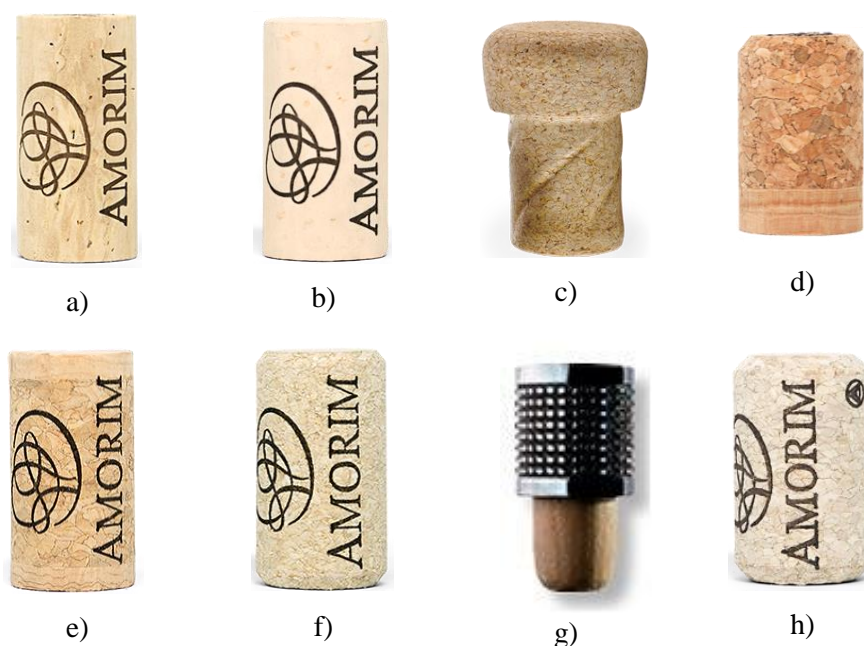
**Tabela 1 – Análise quantitativa da composição química da cortiça.**

Componentes (%)	Cortiça de reprodução (amadia)		
	Caldas (1986)[19]	Gil (1998)[20]	(2014)[21]
Suberina	48	42	45
Lenhina	29	21,5	27
Polissacarídeos	12	16	12
Extratáveis	8,5	13	12

É a conjugação destes compostos que faz da cortiça um material com propriedades únicas, tais como: renovável; 100% natural e biodegradável; excelente isolante térmico, acústico e vibratório; impermeável a líquidos e gases; elástica e compressível; resiliente; leve, flutuante e resistente ao fogo e altas temperaturas [22].

#### 2.4. Tipos de rolha de cortiça existentes na Amorim & Irmãos

Amorim & Irmãos, S.A, S.G.P.S. possui uma vasta gama de rolhas, com diferentes calibres, cores e marcas, que visam em satisfazer as necessidades e exigências do cliente. Assim, as rolhas estão classificadas como indica a Figura 5.



**Figura 5 – Tipo de rolhas existentes: a) Rolha natural, b) Rolha aquamark, c) Rolha helix, d) Rolha spark, e) Rolha top twin, f) Rolha microaglomerada, g) Rolha capsulada h) Rolha aglomerada [23].**

A unidade industrial Top Series é especializada e dedicada à produção de rolhas capsuladas disponíveis para quatro segmentos de mercado distintos – Prestige, Elegance, Premium e Classic Value. A rolha capsulada é constituída por um corpo cilíndrico ou cónico em cortiça e por uma cápsula – elemento decorativo – que pode ser em plástico, madeira, metal, vidro, etc.

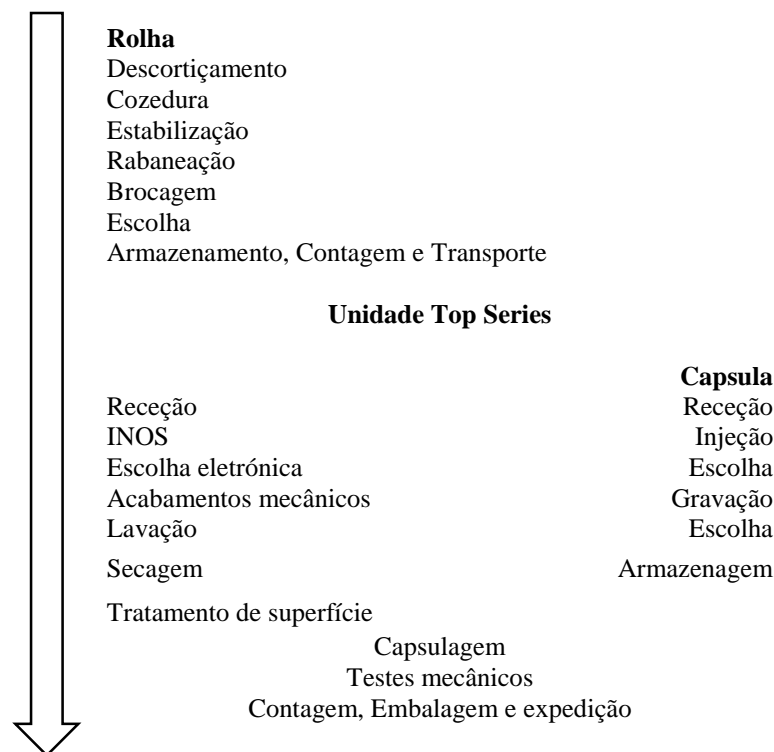
Neste projeto foram utilizados os seguintes corpos cilíndricos:

- Rolha de cortiça natural, extraída de um único traço de cortiça;
- Rolha colmatada, cujas lenticelas (poros) são preenchidas com pó de cortiça obtidos única e exclusivamente de retificação (conjunto de operações mecânicas que asseguram as especificações dimensionais das rolhas) de rolhas naturais;
- Rolha microaglomerada, obtida por extrusão onde, grânulos provenientes de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais são aglutinados.

A rolha capsulada alia a qualidade e o prestígio de uma rolha de cortiça a um *design* diferenciador. É geralmente utilizada em vinhos licorosos/generosos, em bebidas espirituosas ou em bebidas cujo conteúdo não é consumido de uma só vez. Este tipo de rolha facilita a fácil inserção sem comprometer uma correta vedação [7], [23], [24].

## 2.5. Processo de produção de rolhas capsuladas

As rolhas capsuladas são rolhas de cortiça natural, colmatada ou microaglomerada em que no topo é colocada uma capsula. Para tal, é necessário que exista uma linha de produção de rolhas de cortiça e outra de produção de capsulas. A Figura 6 apresenta um esquema da produção de rolhas capsuladas.



**Figura 6 – Fluxo produtivo de uma rolha capsulada.**

Antes das rolhas de cortiça serem recebidas na Unidade Top Series com dimensões próximas das finais especificadas pelo cliente, existe todo um processo que vai desde a preparação da cortiça até à obtenção da rolha propriamente dita.

O descortiçamento é realizado durante a fase mais ativa do crescimento do tecido suberoso e a cortiça é retirada em porções retangulares denominadas de pranchas. Após um período de estabilização, as pranchas são separadas de acordo com a sua espessura e aspeto visual e empilhadas ao ar livre. Durante este período, nunca inferior a seis meses, dá-se a maturação da matéria-prima. De seguida as pranchas são imersas em água limpa e a ferver, de modo a extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura da cortiça, diminuir a sua densidade e torná-las mais macias e elásticas. Após este processo, as pranchas são secas ao ar livre durante 1 a 4 semanas de forma a atingirem uma consistência e teor de humidade propícias ao manuseamento e corte das mesmas. Depois, a cortiça é classificada segundo a sua espessura e a que contém defeitos é separada. A cortiça própria para fabrico de rolhas é armazenada de modo a preservar todas as características físicas e sanitárias da cortiça.

No passo seguinte, as pranchas são cortadas em tiras com uma largura superior ao comprimento da rolha a fabricar e perfuradas por uma broca, perpendicularmente ao comprimento da tira de cortiça, obtendo-se corpos cilíndricos. Este processo denomina-se de brocagem e é feito no sentido perpendicular ao crescimento da cortiça de modo a que os canais lenticulares fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha aumentando, assim, a capacidade de vedação da mesma. Seguidamente, as rolhas são escolhidas de modo a segregar as que estão deformadas e partidas para melhorar a produtividade e evitar que estas acedam às operações seguintes. As rolhas sem defeitos são submetidas a um tratamento térmico com o objetivo de assegurar a humidade adequada e manter a estabilidade dimensional das mesmas. Após este processo, as rolhas são classificadas de acordo com o seu aspeto visual, armazenadas, contadas, embaladas e transportadas até à unidade Top Series. Neste local, as rolhas são sujeitas a vários tratamentos químicos e físicos, que vão ser descritos de seguida.

As rolhas que chegam à unidade Top Series são separadas, eletronicamente em classes, de forma a descartar aquelas que apresentam qualquer tipo de defeitos. Depois da escolha passam pelo INOS, num processo de limpeza e remoção de compostos indesejáveis da cortiça. Após processo de limpeza no INOS, os corpos de cortiça cilíndricos são retificados para a forma (boleado/chanfrado) e calibre final (diâmetro e comprimento) pretendido. As rolhas passam então por um processo de desinfecção, designado por lavação. A lavação é subdivida em duas etapas: na lavagem, utilizando, por norma, peróxido de hidrogénio, por forma a limpar, retirar o pó e desinfetar as rolhas e no processo de secagem que assegura o correto teor de humidade e reduz a possível contaminação microbiológica. Após este processo as rolhas são novamente escolhidas eletronicamente ou



manualmente para verificação da classe e rejeição de defeitos. Por fim, as rolhas são sujeitas a um tratamento de superfície onde são aplicados produtos à base de parafina e/ou silicone que servem para garantir uma boa estanquidade da garrafa e lubrificar a superfície da rolha para que esta deslize no gargalo da garrafa.

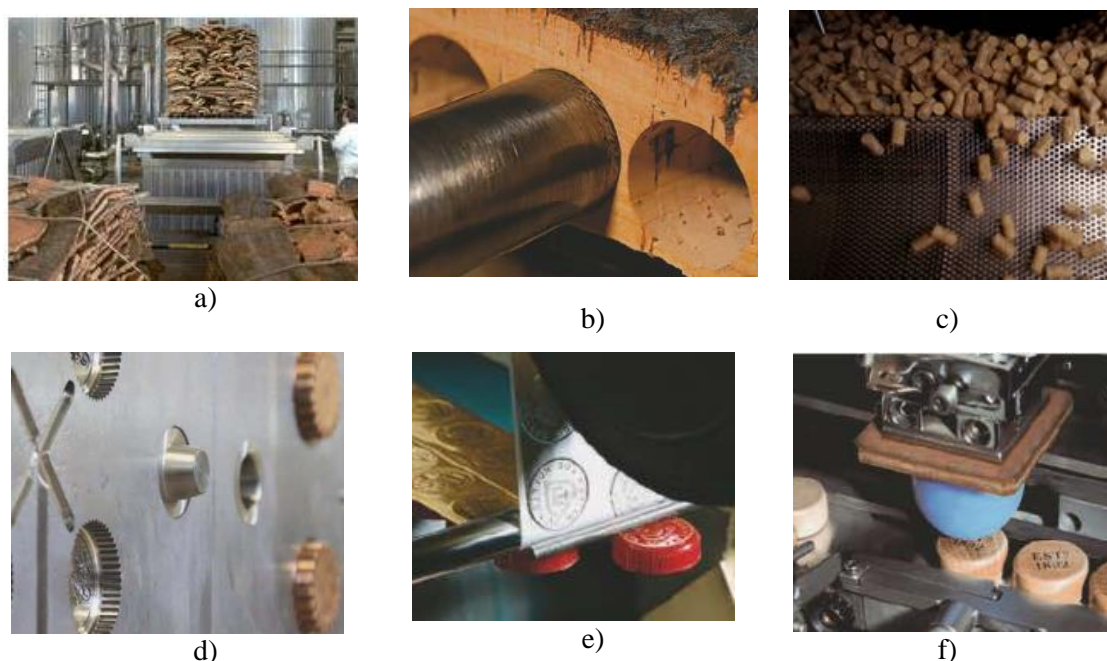
Em paralelo, noutro sector, são fabricadas as capsulas em plástico pelo processo de moldação por injeção. Para isso, a matéria-prima é liquefeita e injetada, a altas temperaturas em moldes. As capsulas podem ser constituídas por outros materiais, tais como, madeira, metal e vidro.

As capsulas podem ser decoradas por tampografia com estampagem a quente se o cliente assim o desejar.

Após obter-se a rolha e a capsula, dá-se início ao processo de capsulagem, onde é aplicada uma determinada quantidade de cola termoplástica na capsula, de forma a unir ambas as partes.

Por fim, as rolhas são contabilizadas, embaladas em sacos de polietileno e transportadas até ao cliente [25].

Na Figura 7 estão apresentadas algumas das etapas de transformação da cortiça, bem como a obtenção e marcação das capsulas.



**Figura 7 – Algumas das etapas do processo de fabrico de rolhas capsuladas: a) Cozedura, b) Brocagem, c) Lavação, d) Injeção, e) e f) Gravação [24], [26].**



## **2.6. Tratamentos de superfície aplicados em rolhas capsuladas**

Dá-se o nome de tratamento de superfície à aplicação de um ou mais produtos que influenciam e melhoram as propriedades da superfície da rolha, sem que as propriedades mecânicas da mesma, como: compressibilidade, flexibilidade sejam alteradas. Este facto acontece, pois apenas as células abertas na superfície da rolha ficam impregnadas com o produto de tratamento, mantendo a estrutura celular da cortiça inalterável [5].

Os tratamentos de superfície devem obedecer a determinados requisitos tais como:

- Lubrificar a rolha de forma a diminuir o atrito entre a superfície da rolha e o gargalo e por consequente, facilitar as constantes inserções e extrações da rolha no/do gargalo da garrafa;
- Reduzir a molhabilidade e a absorção a líquidos, no sentido de proteger a rolha do ataque da bebida alcoólica;
- Formar filmes transparentes, em camada fina para que a rolha apresente um aspeto natural;
- Não causar desvios sensoriais;
- Estar de acordo com o CIPR (Código de boas práticas rolheiras) e a legislação vigente no que diz respeito à compatibilidade alimentar;

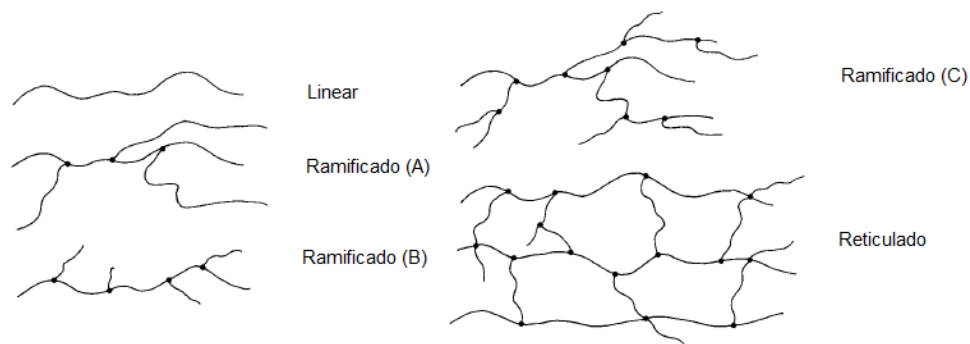
No presente trabalho, pretendeu-se que os novos tratamentos possuíssem um desempenho melhorado ou adicional no que diz respeito a:

- Servir de barreira à libertação do pó da rolha de cortiça para a bebida;
- Ter elevada aderência com a superfície da rolha para que não haja migração do tratamento para o gargalo ou a bebida;
- Ser resistente a variações de temperatura (-30 a 70<sup>0</sup>C) e teor de alcoólico (até 60% (v/v));

### **2.6.1. Tipos de polímeros**

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de pequenas moléculas, denominadas de monómeros, através de ligações covalentes. Os polímeros compõem muitos dos materiais que constituem os organismos, tais como, proteínas, celulose, ácidos nucleicos, entre outros.

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua origem, como naturais, naturais modificados ou sintéticos; quanto ao tipo de estrutura química, como homopolímero e copolímero; e quanto à forma estrutural da cadeia polimérica obtida, sendo por isso denominados em polímeros lineares, ramificados e reticulados, como indica a Figura 8.



**Figura 8 – Estrutura de polímeros lineares, ramificados e reticulados (adaptado [39]).**

Os polímeros lineares são macromoléculas cujo encadeamento de átomos é linear. Os polímeros ramificados apresentam pequenas cadeias laterais. O polímero ramificado (C) é um dendrímero, macromolécula sintética complexa e organizada, com uma estrutura tridimensional regular e altamente ramificada [28]. Os polímeros reticulados são polímeros que possuem estrutura tridimensional, onde as cadeias estão unidas por ligações químicas.

### **2.6.2. Tratamentos de superfície tradicionais**

Atualmente, na empresa, os tratamentos de superfície são compostos por parafina (sólida ou em emulsão) e óleo de silicone.

#### **Parafina**

A parafina é um produto derivado do petróleo, sendo constituída por uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular, cuja fórmula geral é  $C_nH_{n+2}$ , com  $n$  entre 16 e 30. Pode ser mais ou menos ramificada, sendo por isso classificada de acordo com o seu ponto de fusão. É estável, extremamente apolar e inerte, e é amplamente utilizada para a proteção de diversas aplicações, como em embalagens de cartão para a indústria alimentícia e revestimento de queijos e frutas [29].

Como tratamento de superfície, a parafina de baixo ponto de fusão garante a estanquidade da garrafa e reduz a ação capilar da bebida na rolha, ou seja, funciona como uma barreira que impede a adesão do líquido na superfície da rolha. Contudo, apresenta algumas desvantagens, nomeadamente:

- O seu baixo ponto de fusão, pois é pouco resistente a variações de temperatura;
- A possibilidade de esta desprender da superfície da rolha e migrar para o gargalo ou para a bebida;

Tradicionalmente, a parafina é posta em contacto com a rolha, sobre a forma de blocos sólidos ou em emulsão. O contacto é promovido pela agitação do tambor, que faz com que a parafina choque contra as rolhas, que vão ficando com a superfície coberta de parafina. Este processo, não é

totalmente eficaz pois não garante uma total distribuição da parafina na superfície da rolha. Tendo isto em conta, a emulsão de parafina é pulverizada para garantir uma distribuição mais homogênea do revestimento no substrato.

### **Silicone**

O silicone é um composto inerte, insípido e incolor, resistente à decomposição pelo calor e a agentes oxidantes. Pode ser sintetizado em várias formas com inúmeras aplicações práticas, como agentes de polimento, vedação e proteção [30].

Como tratamento de superfície, o silicone, sob a forma de óleo, surge como complemento à parafina e é utilizado para lubrificar a superfície da rolha a fim de facilitar a sua inserção e extração no/do gargalo da garrafa. Este tem um ponto de fusão superior quando comparado com a parafina, mas, por outro lado, tem uma elevada afinidade com o vidro, podendo migrar para o gargalo ou para a bebida [25].

Estes tipos de tratamento são utilizados em tambores rotativos, onde os produtos são acondicionados e colocados em contacto com as rolhas a uma certa temperatura e durante um determinado período de tempo, que variam consoante o produto. A quantidade de produto a colocar depende da área superficial e do número de rolhas a tratar.

## **2.6.3. Novos tratamentos de superfície**

### **2.6.3.1. Polímeros naturais**

Os polímeros naturais são compostos formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, cuja sua síntese é realizada a partir de reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monómeros ativos, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. São materiais biodegradáveis, biocompatíveis, resistentes e com as mais variadas propriedades que os tornam adequados para inúmeras aplicações.

#### **2.6.3.1.1. Poliquatérnio 67**

O poliquatérnio 67, cuja estrutura é apresentada na Figura 9, é um polímero de hidroxietil celulose quaternizado de alta viscosidade que incorpora vários níveis de substituição catiónica do grupo trimetil amónio e de substituição hidrofóbica do grupo dimetil dodecil amónio [31].

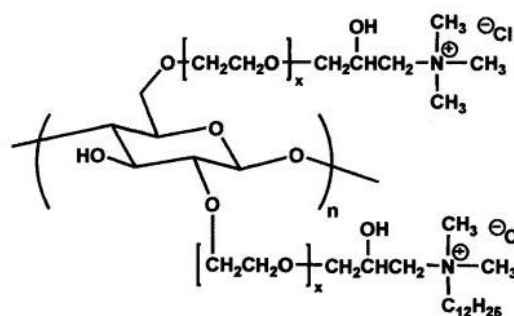


Figura 9 – Estrutura química do poliquatérnio 67 [31].

A Figura 10 apresenta a visão rápida dos níveis de carga relativa e substituição hidrofóbica dos vários polímeros de poliquatérnio testados. O nível de carga molar é definido como a número de moles de nitrogénio por cada mol de anidroglicose e o nível de substituição hidrofóbica é definido como a média do número de moles do grupo dimetil dodecil amónio por cada mol de anidroglicose [31].

As letras A, B, C e D fazem referência ao nível de substituição catiónica molar, sendo que este aumenta no sentido descendente. O poliquatérnio C tem o mesmo nível de carga que o poliquatérnio B e seis vezes mais substituição hidrofóbica. As letras E, F, G e H na nomenclatura fazem alusão ao nível de substituição hidrofóbica, sendo que este aumenta da esquerda para a direita. Estes têm o mesmo nível de substituição catiónica que o poliquatérnio A.

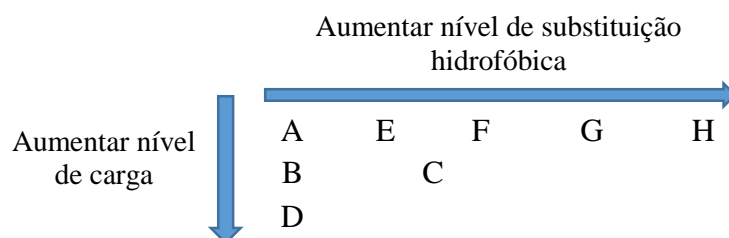


Figura 10 – Esquema dos vários níveis de carga relativa e substituições hidrofóbicas dos polímeros de poliquatérnio.

Os polímeros de poliquatérnio formam filmes transparentes de camada fina e, por serem derivados da celulose, têm elevada afinidade com a superfície da cortiça.

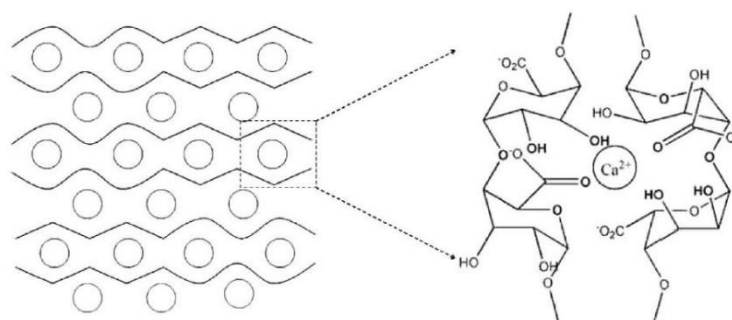
#### 2.6.3.1.2. Gelatina comercial

A gelatina é uma mistura de polipeptídeos de alta massa molecular, obtido pela hidrólise controlada das fibras de colagénio. Trata-se de uma substância translúcida, incolor ou amarelada, praticamente insípida e inodora, que se apresenta sobre as mais variadas formas.

A gelatina é solúvel em água quente e em poliálcoois, tais como, o glicerol e propilenoglicol. E é praticamente insolúvel em solventes orgânicos pouco polares, como, cetona, etanol e éter [32].

#### 2.6.3.1.3. Alginato de sódio com precipitação de íons $\text{Ca}^{2+}$

Este gel é um composto insolúvel em água, que pode ser obtido a partir da adição aquosa de cloreto de cálcio ao alginato de sódio. O alginato de sódio, quando colocado em água desionizada, fica carregado negativamente devido à dissociação dos grupos carboxilo e, a adição de íons de cálcio promove a dimerização da cadeia polimérica, obtendo-se, assim, um hidrogel capaz de reter grandes quantidades de água [33], [34]. Na Figura 11 está apresentado um esquema ilustrativo da estrutura, em rede, do hidrogel de alginato de sódio com precipitação de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figura 11 – Esquema ilustrativo bidimensional da estrutura, em rede, do hidrogel formado sobre a superfície da rolha [33].**

#### 2.6.3.2. Tratamentos de superfície à base de parafina e silicone

##### 2.6.3.2.1. Parafina de alto ponto de fusão

A parafina de elevado ponto de fusão tem um ponto de fusão superior podendo por isso ser mais resistente a variações de temperatura (-30 a 70 °C) quando comparada com a parafina de baixo ponto de fusão. Se necessário pode ser combinada, ou não, com outras substâncias de modo a permitir que as rolhas sejam, engarrafadas a quente, submetidas à pasteurização de vinho em garrafa, ou engarrafadas com maxilas aquecidas, sem que as rolhas colem a gargalo da garrafa.

##### 2.6.3.2.2. Elastómero e copolímero de silicone

O termo elastómero é utilizado para descrever um material que tem propriedades elásticas, isto é, pode recuperar, quase na totalidade, a sua forma original após ser estendido ou comprimido. Este comportamento elástico deve-se ao facto de o polímero ter uma cadeia longa e flexível, sendo que a flexibilidade do material resulta da aptidão dos átomos rodarem em torno das ligações simples entre eles [35].

O silicone sob a forma de elastómero é muito mais estável termicamente; forma uma camada polimérica fina perfeitamente distribuída e homogénea que acompanha a compressão da rolha de cortiça natural; proporciona uma excelente lubrificação de modo a permitir um arrolhar e desarrolhar repetitivo; aumenta a proteção e a resistência à molhagem por soluções alcoólicas; confere uma

excelente hermeticidade às rolhas depois de engarrafadas e é resistente a intervalos de temperaturas maiores.

Em alternativa ao elastómero de silicone, existe o copolímero de silicone, um bicomponente, que forma uma película protetora elástica que adere à superfície da rolha.

## **2.7. Organização da tese**

No primeiro capítulo é realizado o enquadramento e são apresentados os objetivos do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma análise à estrutura química e física da cortiça, apresentando as suas características e propriedades. Neste capítulo é feita ainda a descrição detalhada do processo produtivo das rolhas capsuladas e são apresentados os tratamentos tradicionalmente utilizados e os novos tratamentos a testar.

No terceiro capítulo é feita uma breve descrição do planeamento do projeto e é apresentada a metodologia adotada na caracterização dos tratamentos estudados.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos vários tratamentos testados.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões do trabalho e uma avaliação final do trabalho realizado.

### 3. Materiais e Métodos

O presente trabalho passou por, numa fase inicial, seleccionar novos polímeros de origem natural, que até à data, não tinham qualquer aplicação em rolhas de cortiça, testar e analisar o desempenho dos mesmos no que diz respeito à:

- Quantidade de pó libertado pelas rolhas para o exterior;
- Resistência, da rolha capsulada, a variações de temperatura (-30 a 70 °C) e teor alcoólico (até 60% (v/v);
- Afinidade do tratamento com o substrato, por meio de comparação de espectros de infravermelho médio dos resíduos secos provenientes das extracções obtidas em rolhas com e sem tratamento, de modo verificar se houve migração de compostos, provenientes do tratamento, para a bebida;
- Tendência que um líquido tem de se espalhar ou não quando este entra em contacto com o substrato, por meio de medição de ângulos de contacto;
- Aptidão que o tratamento tem em lubrificar a rolha de modo a facilitar as constantes inserções e extracções da rolha no/do gargalo da garrafa;

Numa segunda fase, foram testadas novas combinações de parafina e do silicone, aplicadas, à escala piloto, sob várias formas e concentrações (baixa, média e alta), em rolhas de cortiça e os seus desempenhos foram testados e analisados, de uma forma mais detalhada, no que diz respeito à absorção de líquidos por parte das rolhas e na migração da matéria corada para a bebida. Na Tabela 2, é feito um resumo de todos os ensaios/ métodos utilizados na avaliação dos vários tratamentos de superfície.

**Tabela 2 – Métodos utilizados na avaliação dos tratamentos de superfície em estudo.**

Tipo de aplicação		Laboratorial		Semi industrial	
Ensaio (quantidade de rolhas)		Poliquatérnio – 67 <sup>1</sup>	Gelatina e gel de alginato <sup>2</sup>	Combinações de parafina e silicone <sup>2</sup>	Copolímero de silicone <sup>1</sup>
<u>Sem capsula</u>					
Teor de pó (n=16)		x	x	x	x <sup>3</sup>
Absorção em estufa (n=40)				x	
MIR-ATR (n=5)		x	x		
Ângulos de contacto (n=10)		x	x	x	
Migração de cor (30)				x	x
<u>Com capsula</u>					
Testes de cola	Simplex (n=10)	x	x	x	x
	Resistência térmica (n=10)	x	x	x	
	Em garrafa (n=10)			x	
Aspetto visual (n=10)		x	x	x	x
Humidade (n=10)			x		x
F. inserção e de extração (n=10)		x	x	x	x

<sup>1</sup> Tratamento aplicado em rolhas capsuladas com os seguintes corpos cilíndricos: natural, colmatada e microaglomerada; <sup>2</sup> Tratamento aplicado em rolhas capsuladas de cortiça natural; <sup>3</sup> A quantificação do pó em rolhas tratadas com copolímero de silicone foi realizada utilizando, para cada ensaio, uma rolha.

Numa terceira fase, e por uma questão de alteração da legislação, foi iniciado o processo de validação da parafina de alto ponto de fusão para que possa ser implementada como tratamento de superfície na unidade.

### 3.1. Métodos de deposição do filme polimérico

#### 3.1.1. À escala laboratorial

A aplicação do revestimento polimérico foi executada utilizando a técnica de imersão e evaporação do solvente. Ou seja, as rolhas de cortiça (sem capsula) são submersas numa solução polimérica e colocadas em estufa a 50-60 °C para que o solvente evapore. A Figura 12 elucida o procedimento adotado.

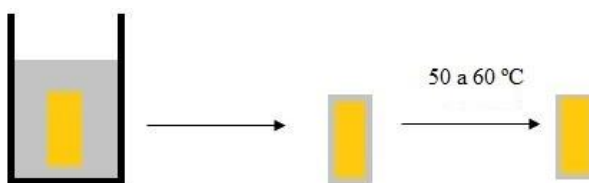


Figura 12 – Esquema demonstrativo da aplicação do revestimento polimérico nas rolhas naturais.

#### 3.1.2. À escala piloto

Na fase de tratamento de superfície, à escala piloto, as rolhas são acondicionadas em tambores rotativos e colocadas a uma velocidade específica de rotação para que todo o excesso de pó, que possa estar impregnado na superfície da rolha, seja removido. De seguida, as rolhas são aquecidas a uma temperatura específica e o produto é aplicado, usualmente por pulverização. Depois da aplicação do produto, as rolhas continuam em agitação durante um determinado período de tempo para promover a distribuição homogeneia do produto. Se existir mais do que um produto a aplicar nas rolhas, as duas etapas anteriores são repetidas tantas vezes quanto o número de produtos a aplicar.

A Figura 13 elucida todo o processo que ocorre na fase de tratamento de superfície.

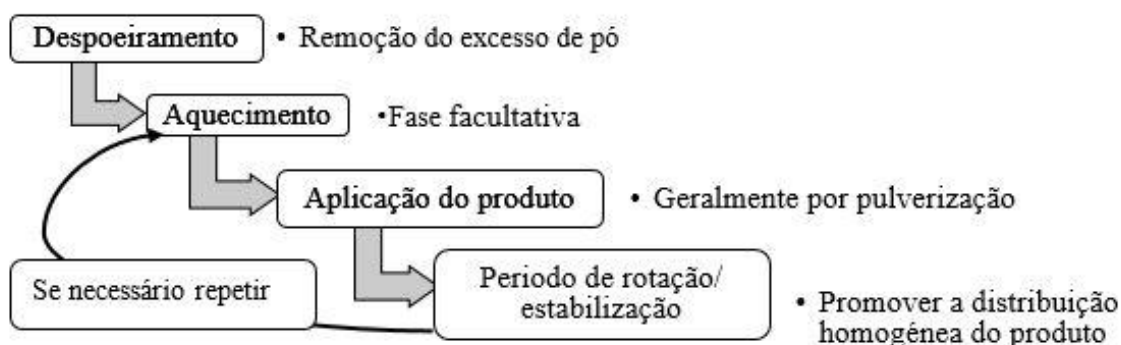


Figura 13 – Esquema das etapas envolvidas durante a fase de tratamento de superfície.



### 3.2. Métodos de controlo de qualidade do tratamento de superfície em rolhas capsuladas

Existe uma série de testes que asseguram a qualidade da rolha ao longo do seu processo de fabrico. Estes testes são efetuados de acordo com um método interno e baseiam-se no CIPR (Código Internacional de boas práticas Rolheiras) e nas normas ISO associadas que garantem a correta realização dos mesmos. Existem ainda procedimentos internos onde estão descritas todas as especificações associadas a cada ensaio.

Para este projeto foram selecionados alguns dos ensaios que avaliam o comportamento e o desempenho dos tratamentos de superfície aplicados nas rolhas capsuladas.

#### 3.2.1. Ensaio químicos, físicos e mecânicos

1. Dimensões (comprimento, diâmetro e ovalidade), massa e peso específico do corpo cilíndrico sem capsula

Ensaio realizado de acordo com NP 1705 – Cortiça. Rolhas. Vocabulário e NP 28031 – Rolhas de cortiça. Ensaio físicos – Parte 1: Determinação das dimensões, da ovalidade e da massa volúmica aparente.

A determinação das dimensões, massa e peso específico é realizada em rolhas de cortiça sem capsula, num sistema totalmente automático, denominado de *Medcork* da *Egitron*, por forma a verificar que todas as rolhas possuem dimensões, massa e peso específico corretos. As especificações associadas a este ensaio encontram-se apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Especificações aceites na determinação das dimensões de rolhas de cortiça.**

Caraterísticas (unidades)	Especificações
Comprimento (mm)	$\pm 0,5$
Diâmetro (mm)	$\pm 0,4$
Ovalidade (mm)	$\leq 0,4$

2. Humidade

Ensaio realizado de acordo com a NP ISO 2803-2 – Rolhas cilíndricas. Ensaio físico – mecânicos. Determinação de teor de humidade.

Neste ensaio utilizou-se um medidor analógico de humidade para produtos sólidos, denominado de higrómetro da *Aqua-boy*, apresentado na Figura 14, que determina o teor relativo de água presente na massa de uma rolha por condutimetria. A especificação determina que os valores devem ser expressos em percentagem, arredondados às décimas e compreendidos entre 4 a 8%. Com valores de humidade muito baixos a rolha perde propriedades mecânicas, tais como compressibilidade e elasticidade, enquanto que valores elevados promovem o desenvolvimento de microrganismos.



**Figura 14 – Higrómetro: aparelho que permite medir manualmente a humidade.**

Como, na etapa de tratamento de superfície, as rolhas são sujeitas a várias temperaturas, este ensaio serve para assegurar que os valores de humidade se encontram de acordo com as especificações.

### 3. Quantificação de pó

Ensaio realizado de acordo com a NP ISSO 9727-7: 2007 – Rolhas cilíndricas – Ensaios físicos. Parte 7: Determinação da quantidade de resíduos sólidos.

Ensaio que tem como objetivo a determinação da quantidade de pó, em mg, libertado por cada rolha.

São realizados dois ensaios onde são colocadas, em cada matraz, 8 rolhas com  $200 \pm 1$  mL de água destilada a agitar durante 30 minutos. Após esse período de tempo, a solução é filtrada a vácuo de modo a que o pó libertado para a água destilada, durante a agitação, fique retido numa membrana previamente pesada. Posteriormente, a membrana é colocada numa estufa e, depois, num exsiccador para que toda a água seja removida. No fim, a membrana é pesada novamente.

O teor de pó, expresso em mg/rolha e arredondado às décimas, é calculado pela Equação 3:

$$\text{Teor em pó (mg/rolha)} = \frac{(m_f - m_i) \times 1000}{8} \quad (3)$$

Onde,  $m_i$  e  $m_f$  correspondem à massa da membrana inicial e final, respetivamente.

A especificação associada a este ensaio determina que existe um limite máximo de pó que uma rolha pode libertar e varia de acordo com o tipo de rolha. Assim, na Tabela 4 encontram-se especificados esses valores.

**Tabela 4 – Valores limite de teor de pó admitido por cada tipo de rolha.**

Tipo de rolha	Teor de pó (mg/rolha)
Natural	< 1,5
Colmatada	< 2
Microaglomerada	$\leq 1,0$

#### 4. Forças de inserção e de extração

Ensaio executado de acordo com NP 2803-4: 1996 – Rolhas cilíndricas de cortiça. Ensaios físicos. Parte 4: Determinação da força de extração e ISO 97275: Cylindrical cork stoppers – Physical tests – Part 5: Determination of extraction strength.

Este ensaio é realizado com o intuito de verificar se o tratamento aplicado reduz o atrito entre a rolha e o gargalo da garrafa, medindo a força necessária, em daN, para inserir e extrair a rolha no/do gargalo de uma garrafa. Com o auxílio de um equipamento laboratorial, o *Extralab* da *Egitron*, apresentado na Figura 15, as forças de inserção e de extração são determinadas de forma rigorosa.

Segundo a especificação associada a este método, as forças de inserção devem estar compreendidas entre 15 a 20 daN, e as forças de extração, entre 5 a 11 daN.



**Figura 15 – Equipamento laboratorial que mede forças de inserção e de extração.**

#### 5. Absorção em estufa

Este ensaio consiste na determinação da quantidade, em percentagem, de água destilada e etanol absorvida pela rolha, quando a mesma se encontra submersa no líquido a uma temperatura de  $50 \pm 5$  °C durante 72 horas.

Considera-se que, uma rolha absorve entre 60 a 70% de água destilada e 80 a 90% de etanol.

A quantidade de líquido absorvido, expressa em percentagem e arredondada às décimas, é determinada como indica a Equação 4:

$$\text{Quantidade de líquido absorvido (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (4)$$

Onde  $m_f$  e  $m_i$  representam as massa iniciais e finais da rolha.

#### 6. Aspeto visual (cor, marcas de tratamento e de pó)

Ensaio que permite, em condições aceleradas, analisar o aspeto da rolha e do gargalo da garrafa, quando a mesma é engarrafada com uma solução hidroalcoólica a 40% (v/v) e colocada deitada em estufa a  $40 \pm 5$  °C durante 48h. Após um período de estabilização de uma hora, à

temperatura ambiente, a rolha é retirada da garrafa e ambas são analisadas de modo a perceber se há qualquer indício de migração do tratamento ou desprendimento de pó.

#### 7. Capilaridade

Ensaio que permite verificar a eficácia do tratamento de superfície no que diz respeito à capilaridade, quando um dos topos da rolha é colocado numa solução hidroalcoólica a 12% (v/v) corada, durante 24h. Após esse período, a subida do líquido é medida e apresentada em milímetros.

#### 8. Teor em peróxidos

Ensaio realizado de acordo com NP 4502: 2010.

Ensaio que tem como objetivo determinar o teor de peróxidos residual proveniente da lavação. Para isso, o extrato obtido, oriundo da agitação de 8 rolhas com  $100 \pm 1$  mL de água destilada durante uma hora, é determinado por refletométrica. Por norma, são realizados dois ensaios.

Os valores lidos no refletómetro *RQflex*® (L) são convertidos a mg/rolha através da Equação 5.

$$\text{Teor de peróxidos (mg/rolha)} = \frac{L \times 0,1}{8} \quad (5)$$

Onde  $L$  representa o teor de peróxido do extrato em mg/L e  $n$  a quantidade de rolhas por matraz.

Considera-se que a quantidade de peróxidos presente em rolhas deve ser inferior a 0,1 mg/rolha.

#### 9. Teor de tratamento

Ensaio que permite determinar a quantidade de tratamento de superfície aplicado em rolhas, utilizando um solvente adequado.

São realizados dois ensaios, onde são colocadas, por cada matraz, 8 rolhas com  $100 \pm 1$  mL de n-hexano a agitar durante 20 minutos. Após esse período de tempo, a solução é filtrada para um matraz, previamente pesado, e colocada a evaporar a 50 °C. Após a evaporação do solvente, o matraz com o extrato é colocado numa estufa e, depois, num exsiccador para que o restante solvente seja removido. No fim, o matraz é pesado novamente.

O teor de tratamento, expresso em mg/rolha e arredondado às décimas, é calculado pela Equação 6.

$$\text{Teor de tratamento (mg/rolha)} = \frac{(m_f - m_i) \times 1000}{8} \quad (6)$$

Onde  $m_i$  representa a massa do matraz, em g, e  $m_f$ , a massa do matraz com o extrato, em g.

### 3.2.2. Testes visuais

#### 1. Análise da classe visual e defeitos

Ensaio realizado de acordo com IC.RA.DCQ.01 – Inspeção final das rolhas capsuladas.

Ensaio que passa por selecionar, de forma visual, uma determinada amostra por classes e por defeitos de acordo com os seguintes parâmetros: porosidade, fendas, costa e barriga. A classificação pode ser feita de acordo com as seguintes categorias: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 6º - ordem decrescente de qualidade.

A percentagem de cada classe visual e defeito é determinada de acordo com a Equação 7.

$$\% = \frac{C_i \times 100}{n} \quad (7)$$

Onde  $C_i$  é a quantidade de rolhas classificadas na classe  $i$ , e  $n$  representa o número de rolhas que constitui a amostra.

### 3.2.3. Testes de colagem

Os testes de colagem passam por determinar a eficácia da colagem das rolhas tratadas à cápsula. Neste caso, pretende-se averiguar se o tratamento aplicado possui uma boa adesão à cola utilizada na capsulagem e se é resistente a variações de temperatura e a teor alcoólico (até 60% (v/v)).

As especificações determinam que:

- A rolha fica bem colada quando a respetiva capsula apresentar uma área coberta com cortiça igual ou superior a 60%;
- A amostra é aprovada quando 98% das rolhas testadas estiverem bem coladas;

#### 1. Simples (régua)

Neste ensaio, a rolha capsulada é colocada no orifício de um aparelho, denominado de régua, que imobiliza a rolha e, exercendo uma força horizontal, separa-se a rolha da capsula.

#### 2. Resistência térmica

Neste ensaio as rolhas capsuladas são submetidas a vários ciclos de temperatura e após duas horas de estabilização à temperatura ambiente, segue-se o teste de colagem simples.

#### 3. Em garrafa

Neste ensaio a rolha capsulada é inserida numa garrafa previamente humedecida com álcool e colocada numa estufa durante 48 horas. Após uma hora de estabilização, a rolha é extraída com o auxílio do extralabus e sujeita ao teste de colagem simples.

### **3.3. Caracterização do revestimento polimérico**

#### **3.3.1. Determinação de ângulos de contacto**

A medida do ângulo de contacto de água foi executada para determinar o efeito da modificação da superfície, pelo tratamento aplicado, na hidrofobicidade da rolha.

Por cada tratamento de superfície foram executadas medições em 10 rolhas, sendo que por rolha foi realizada uma medição.

As medidas foram realizadas, no topo da rolha - zona que contacta frequentemente com a bebida alcoólica, utilizando o sistema de medição do ângulo de contacto *OCA20 (DataPhysics Instruments GmbH)*. O ângulo de contacto foi determinado com o auxílio do software do instrumento (*SCA 20, DataPhysics Instruments GmbH Measurements*).

Todos os ângulos são apresentados em graus.

#### **3.3.2. Migração de cor**

Ensaio realizado de acordo com um procedimento interno que se encontra em conformidade com o CIPR – 6,05 (Código Internacional de boas práticas Rolheiras).

Ensaio que consiste em verificar se existe migração de compostos fenólicos corados da rolha para a bebida. Para isso uma certa quantidade de rolhas (dependendo da área superficial) é colocada em maceração numa solução hidroalcoólica a 40% (v/v), durante, geralmente, 20 dias e durante esse período de tempo mede-se a absorvância do extrato obtido, no espectrofotómetro *Jasco V-650*, a um comprimento de onda de 420 nm, que corresponde ao comprimento de onda no qual se identifica, a olho nu, a cor que a matéria corada confere à solução. Neste projeto, foram realizadas 3 macerações por cada tratamento de superfície, sendo que por cada ensaio foram utilizadas 10 rolhas.

A maceração é uma operação segundo a qual a extração dos compostos fenólicos é realizada num recipiente fechado, à temperatura ambiente, durante um período prolongado, sob a agitação ocasional e sem renovação do líquido extrator.

#### **3.3.3. Migração do revestimento para a solução etanólica**

De modo a analisar a possível migração do revestimento para a solução etanólica, foram colocadas, em maceração, 5 rolhas revestidas numa solução hidroalcoólica a 40% (v/v) durante 10 dias a 60 °C. Ao décimo dia, a solução obtida foi liofilizada e o resíduo analisado por MIR-ATR de modo a verificar, por comparação dos espectros dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas com e sem tratamento, se houve migração de compostos oriundos do tratamento.

O equipamento utilizado para o estudo foi um espectrómetro *Thermo Nicolet 380*, com uma taxa de varredura de 40 scans/segundo, acoplado com o acessório de ATR para colocar a amostra.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Análise do desempenho de polímeros de origem natural

#### 4.1.1. Análise do desempenho do Poliquatérnio - 67

Os polímeros de poliquatérnio foram aplicados, à escala laboratorial, em rolhas de cortiça natural, colmatadas e microaglomeradas com uma concentração de 0,5%, sendo que esta concentração faz referência à massa de polímero utilizado por volume de solvente.

Na Tabela 5 estão indicados os tipos de poliquatérnio foram aplicados nos três tipos de rolhas e quais foram testados.

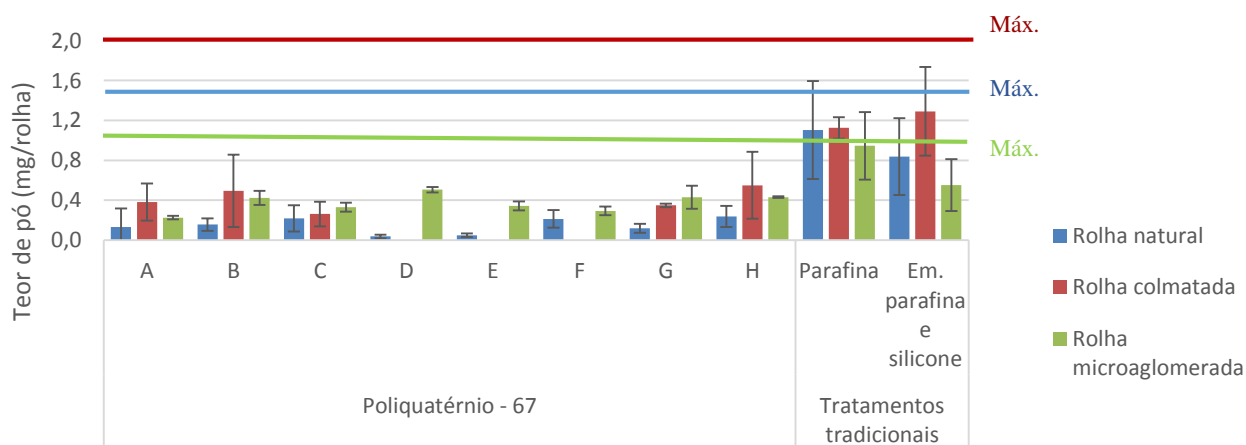
**Tabela 5 - Tabela resumo dos polímeros de poliquatérnio testados.**

Códigos	Rolhas naturais	Rolhas colmatadas	Rolhas microaglomeradas
A	Testado	Testado	Testado
B	Testado	Testado	Testado
C	Testado	Testado	Testado
D	Testado	Não aplicado	Testado
E	Testado		Testado
F	Testado		Testado
G	Testado	Testado	Testado
H	Testado	Testado	Testado

- Quantificação do teor de pó libertado

De modo a determinar a quantidade de pó libertado pelas rolhas tratadas com poliquatérnio, foram realizados dois ensaios de teor de pó, utilizando no total, para cada tratamento, 16 rolhas.

Na Figura 16, estão indicados, de forma gráfica, os valores de teor de pó obtidos para cada tipo de tratamento e de rolha. Por forma a poder analisar a capacidade de retenção de pó dos vários poliquatérnios, foram traçados, no mesmo gráfico, valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com dois dos tratamentos mais usuais: parafina e a combinação: emulsão de parafina e silicone. São delineados, ainda, nas respetivas cores, os limites máximos de teor de pó indicados pelas especificações para cada tipo de rolha.



**Figura 16 – Comparação dos valores de teor de pó obtidos nos vários tipos de rolha.**

Os valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com poliquatérnio, para além de se encontrarem abaixo dos limites máximos de referência, são melhores quando comparados com os valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com os tratamentos tradicionais.

À priori, e de acordo com os dados históricos da empresa, seria de esperar obter maior libertação de pó em rolhas de cortiça natural do que em rolhas microaglomeradas, uma vez que a rolha natural apresenta maior quantidade de poros. Mas, verificou-se que existia uma certa tendencia em obter melhores resultados em rolhas de cortiça natural.

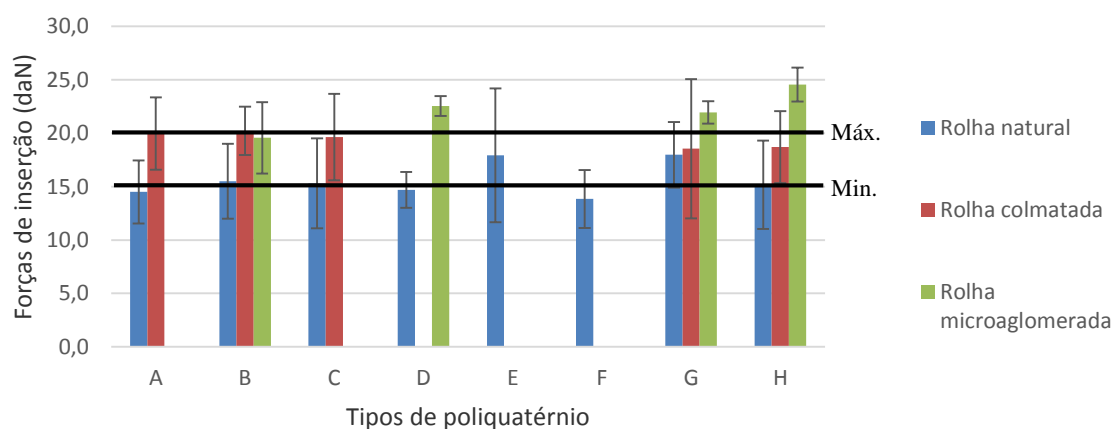
- Determinação de forças de inserção e de extração

Com o intuito de saber se o poliquatérnio lubrificava convenientemente a superfície das rolhas foram realizados ensaios de forças de inserção e de extração. Dado que as rolhas naturais tinham um calibre diferente das rolhas colmatadas e microaglomeradas, foram utilizados dois perfis de garrafas diferentes. Na Tabela 6, estão indicadas as garrafas utilizadas para cada tipo de rolha.

**Tabela 6 – Informação sobre as garrafas e rolhas utilizadas nos ensaios de determinação de forças de inserção e de extração.**

Tipo de rolha	Natural	Colmatada e microaglomerada
Calibre da rolha (Lxd) (mm)	27x19,5	27x20
Garrafa utilizada (volume)	Standard (750 mL)	GGV (750mL)

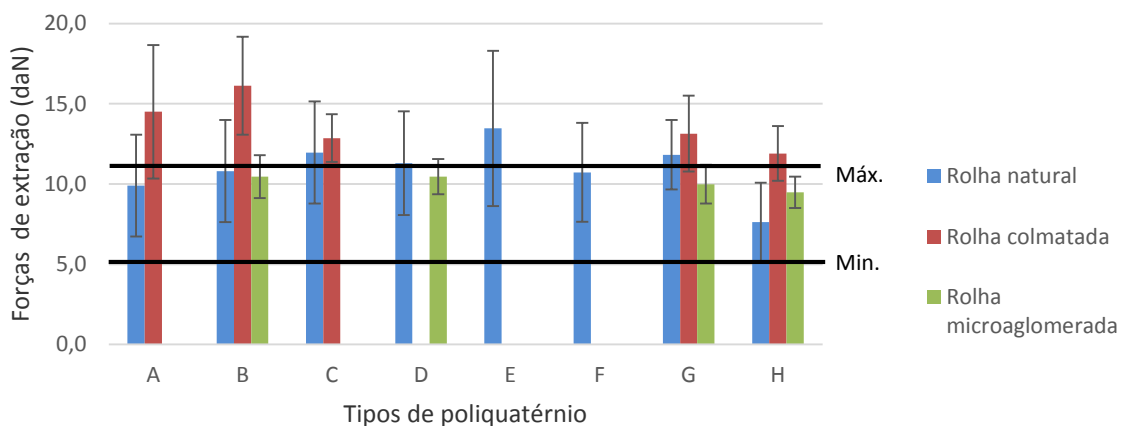
Nas Figuras 18 e 19 encontram-se apresentadas as forças de inserção e de extração, em daN, obtidas para cada tipo de rolha, respetivamente. Nas mesmas, encontram-se também, assinalados os limites máximo e mínimo indicado pelas especificações para cada um dos parâmetros.



**Figura 17 – Forças de inserção obtidas em rolhas tratadas com diferentes tipos de poliquatérnio (A-H).**



Após iniciar os ensaios nas rolhas microaglomeradas, verificou-se que havia um desvio de cerca de 22% em relação ao limite máximo estipulado pelas especificações. Sabe-se que devido à sua constituição, a rolha microaglomerada comprime menos que a rolha natural mas, pode-se ter dado o caso de se ter utilizado um tipo de garrafa com um perfil menos adequado a este tipo de rolha.



**Figura 18 – Forças de extração obtidas em rolhas tratadas com vários tipos de poliquatérnio (A-H).**

Por observação da Figura 18 verifica-se que, com a exceção das rolhas colmatadas, as forças de extração encontram-se, de uma forma geral, de acordo com os limites indicados pelas especificações associadas a este ensaio.

Neste ensaio, os valores de forças de extração obtidas em rolhas colmatadas encontram-se entre os 9,9 e 21,5 daN, sendo que houve um desvio máximo, em relação ao limite máximo estipulado pelas especificações, de 95%.

Sabe-se que a atrito entre a rolha e o gargalo da garrafa varia com a quantidade de tratamento a aplicar sobre o substrato, pelo que deverão ser testadas rolhas tratadas com diferentes concentrações de poliquatérnio.

- Aspeto visual

Para averiguar a capacidade de adesão do poliquatérnio com os vários substratos (rolha natural, microaglomerada e colmatada) foram realizados ensaios onde se analisou, visualmente, se houve desprendimento de pó e migração do tratamento.

Na Figura 19 encontram-se alguns exemplos dos ensaios realizados em rolha natural e em rolha colmatada.



**Figura 19 – Exemplos de ensaios de marcas de tratamento realizados: a) em rolha natural; b) em rolha colmatada.**

Nas rolhas testadas não houve desprendimento dos tratamentos em estudo para o gargalo da garrafa ou para a bebida. Constatou-se apenas que houve desprendimento de pó por parte das rolhas colmatadas. A princípio pensou-se que o tratamento aplicado não aderiria à superfície desta, mas à medida que iam sendo testadas outras rolhas com outros tratamentos de superfície, este facto tornou-se constante. Por forma a averiguar se o desprendimento de pó era característico da rolha colmatada ou se provinha do tratamento de superfície, o mesmo ensaio foi realizado em rolhas colmatadas com e sem tratamento de superfície. O aspeto final das mesmas está apresentado na Figura 20.



**Figura 20 – Aspeto das rolhas colmatadas: a) sem tratamento de superfície; b) com tratamento de superfície; após estarem em contacto com a solução etanólica durante 28 horas a 40 °C.**

Com este ensaio, apurou-se que havia desprendimento de pó nas rolhas com e sem tratamento superfície. Este facto, indica que desprendimento de pó observado neste ensaio era característico da rolha colmatada.

- Análise da adesão das rolhas às capsulas

Por forma a analisar a adesão das rolhas às capsulas foram realizados testes de colagem simples e de resistência térmica. Numa amostra de 20 rolhas capsuladas obtiveram-se resultados 100% positivos, ou seja, todas as rolhas estavam totalmente coladas às respetivas capsulas, pelo que o tratamento utilizado não dificulta a capsulagem.

- Determinação do efeito da modificação da superfície na hidrofobicidade da rolha.

Por forma a averiguar se o tratamento aplicado tornava a superfície das rolhas hidrofóbicas foram realizadas medições dos ângulos de contacto, utilizando por cada tipo de tratamento e de rolhas, 10 rolhas. Os valores médios de ângulos de contacto, em graus, encontram-se apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Ângulos de contacto obtidos em rolhas tratadas com vários tipos de poliquatérnio.**

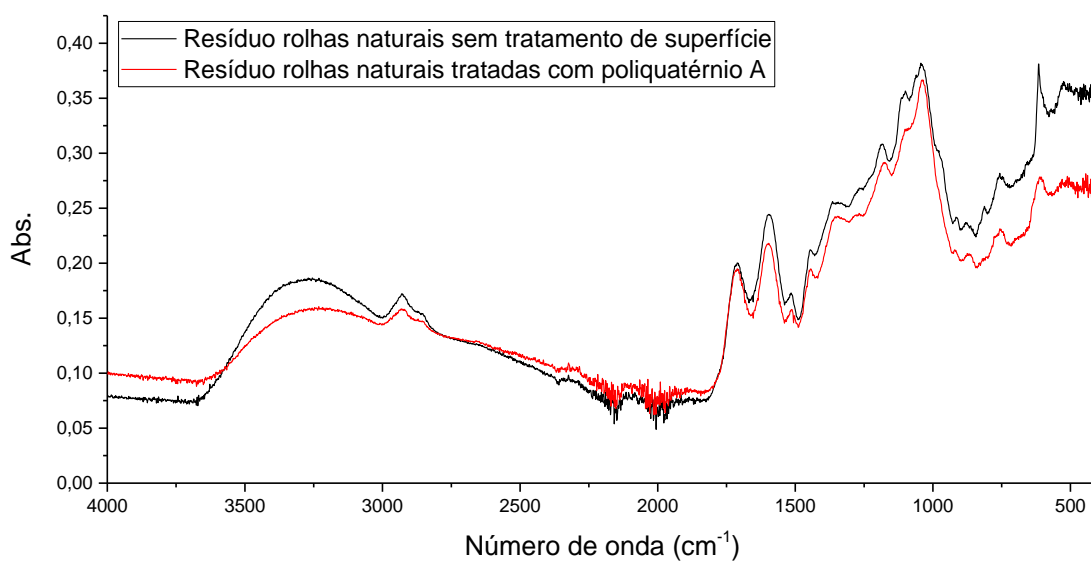
Tipo de poliquatérnio	Rolhas naturais	Rolhas colmatadas	Rolhas microaglomeradas
A	91,35 ± 9,70	133,24 ± 17,68	127,40 ± 7,11
B	105,87 ± 17,61	127,05 ± 11,01	134,86 ± 4,19
C	112,67 ± 7,17	119,15 ± 12,95	130,18 ± 7,48
D	84,49 ± 7,88	-	119,82 ± 6,87
E	90,71 ± 13,17	-	118,95 ± 3,44
F	91,79 ± 12,09	-	123,25 ± 9,27
G	109,63 ± 14,25	99,30 ± 6,41	123,23 ± 8,42
H	101,85 ± 10,80	119,34 ± 18,34	130,71 ± 9,39
Sem tratamento	71,48 ± 7,59	141,45 ± 16,63	97,89 ± 8,14

Através dos ângulos de contacto obtidos, observa-se que os polímeros de poliquatérnio tornam as superfícies das rolhas naturais e microaglomeradas hidrofóbicas. Relativamente às rolhas colmatadas verifica-se que houve um decréscimo do ângulo de contacto entre as rolhas tratadas com poliquatérnio e a rolha sem tratamento, mas ainda assim, continuavam hidrofóbicas.

De uma forma transversal verifica-se que os poliquatérnios D e E tornam as superfícies menos hidrofóbica, pois apresentam menores níveis de substituição hidrofóbica. Por outro lado, quando as rolhas são tratadas com os poliquatérnios B e C, a superfície torna-se mais hidrofóbica, dado que apresentam cargas intermédias.

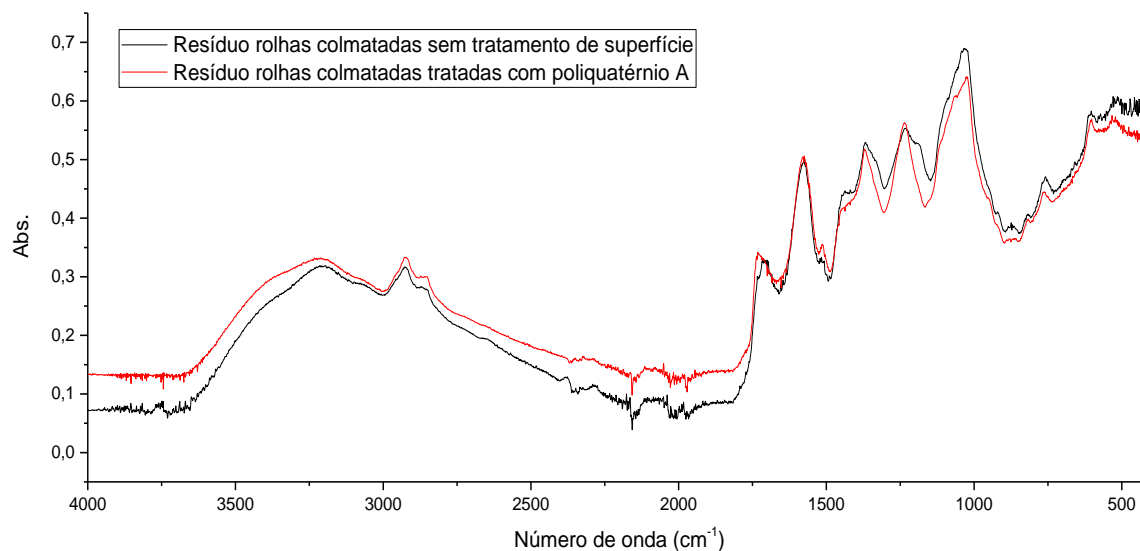
- Deteção da migração do tratamento para solução etanólica

Por forma a poder analisar a possível migração do tratamento para a solução etanólica, recorreu-se à espectroscopia, onde foram obtidos espectros de resíduos secos provenientes da extração de rolhas de cortiça com e sem tratamento. Os espectros MIR-ATR dos resíduos secos provenientes da extração de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com poliquatérnio A a 0,5% encontram-se apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, respetivamente. Nas mesmas figuras foram delineados os espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas sem tratamento de superfície.



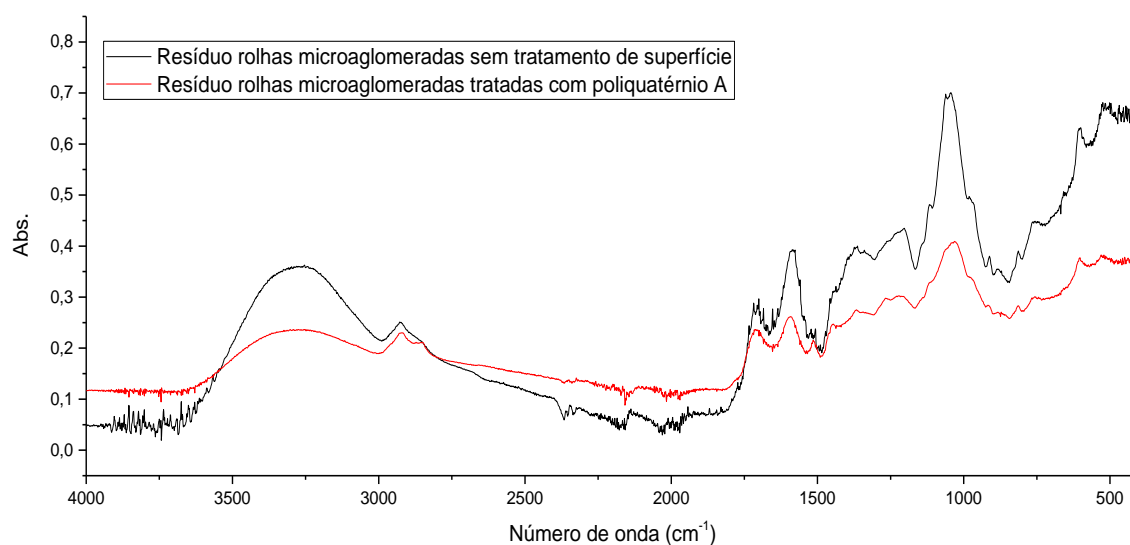
**Figura 21 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio A a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**

Como o espectro MIR do resíduo obtido de rolhas naturais tratadas com poliquatérnio A apresenta um espectro semelhante ao espectro MIR do resíduo obtido de rolhas naturais sem tratamento, considerou-se que não houve migração do revestimento para a solução hidroalcoólica.



**Figura 22 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio A a 05% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**

Como os espectros são semelhantes, considerou-se que não houve migração dos compostos provenientes do tratamento para a solução hidroalcoólica.



**Figura 23 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio A a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**

O espectro MIR do resíduo obtido em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio A é idêntico ao espectro MIR da matéria corada, pelo que se considerou que não houve migração do tratamento.

Ao analisar os restantes espectros MIR, que se encontram em anexo, verificou-se que nenhum dos poliquatérnios (B-H) migravam para a solução hidroalcoólica, uma vez que os espectros obtidos em rolhas com e sem tratamento de superfície eram idênticos.

Na Tabela 8 são apresentadas as principais frequências vibracionais características dos compostos extratáveis.

**Tabela 8 – Frequências vibracionais características dos compostos extratáveis [36]–[38].**

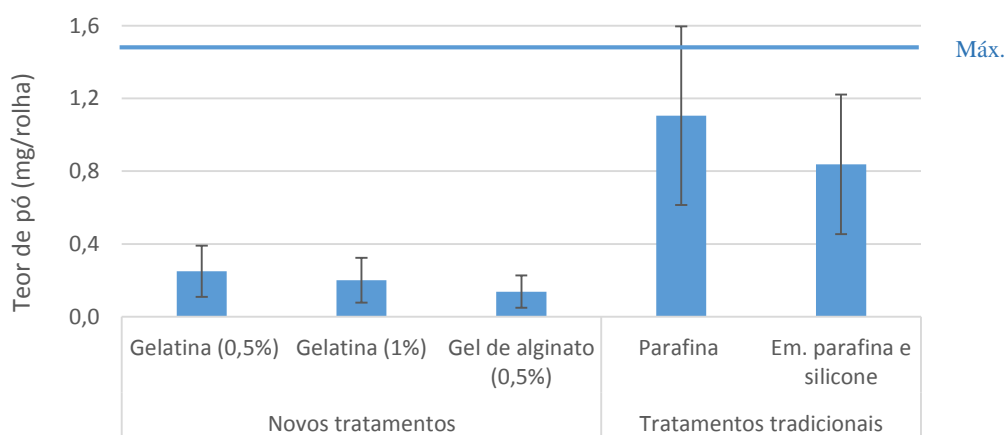
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2852 - 2920	Elongações simétricas e assimétricas dos grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1708	Elongação C=O éster e ácidos carboxílicos
1590	Elongação C=C dos ácidos fenólicos
1420 - 1452	Elongação CH <sub>2</sub> -OH do anel aromático
1046- 1177	Elongações C-O-C provenientes dos taninos
775-875	Flexão C-H do anel aromático
615	Flexão C-OH dos anéis dos compostos fenólicos

#### 4.1.2. Análise do desempenho da gelatina e alginato de sódio com precipitação de iões de $\text{Ca}^{2+}$

Tanto a gelatina com o gel de alginato foram aplicados, à escala laboratorial, em rolhas de cortiça natural, sendo que a gelatina foi aplicada em duas concentrações diferentes (0,5 e 1%).

- Quantificação do teor de pó

Os valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato encontram-se apresentados na Figura 24. Na mesma figura estão apresentados valores de teor de pó obtidos em rolhas de cortiça natural tratadas com dois dos tratamentos mais tradicionais e o valor limite indicado pela especificação associada a este ensaio.



**Figura 24 – Comparação de valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com os polímeros em estudo com os valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com dois dos tratamentos tradicionais.**

Verifica-se que tanto gelatina como o gel de alginato são eficientes em reter o pó quando comparados com os tratamentos tradicionais.

- Determinação do teor de humidade

Dado que as rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato se apresentavam com um aspeto seco foi determinada a quantidade de humidade contida nas mesmas. Os resultados médios e os respetivos desvio padrão encontram-se apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com gelatina e alginato de cálcio.**

Tratamento de superfície	Humidade <sup>1</sup> (%)
Gelatina (0,5%)	4,6 ± 0,2
Gelatina (1%)	4,8 ± 0,4
Gel de alginato (0,5%)	>10

<sup>1</sup> Valores de humidade de referência entre 4 a 8%

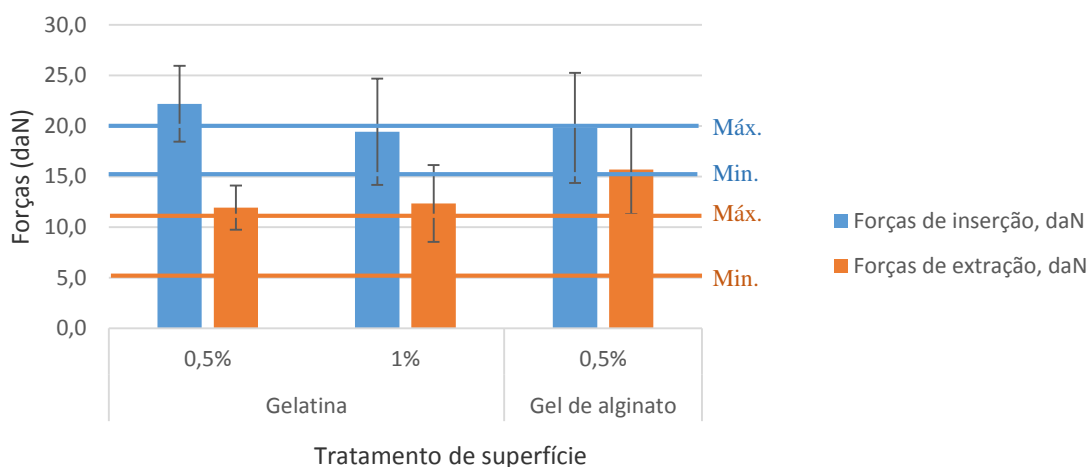
Os valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com gelatina encontram-se próximos do limite mínimo de referência, o que pode indicar que estas permaneceram demasiado tempo em estufa. Por outro lado, os valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com o gel de alginato ultrapassaram o limite máximo de referência e em alguns casos, não foi possível determinar o valor de humidade contida nas mesmas, uma vez que ultrapassava a escala do higrómetro (aparelho de medição de humidade). Esta elevada quantidade de humidade pode estar relacionada com o facto de o gel de alginato formado ser capaz para reter grandes quantidades de água.

- Análise da adesão das rolhas às capsulas

Para averiguar a adesão das rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato às respectivas capsulas foram executados testes de colagem simples e de resistência térmica. Numa amostra de 20 rolhas, verificou-se que todas as rolhas estavam totalmente coladas às respectivas capsulas, o que significa que o tratamento utilizado não interferiu com a capsulagem.

- Determinação das forças de inserção e de extração

Foram determinadas as forças de inserção e de extração em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato. Esses mesmos valores e os respetivos intervalos de referência indicados pelas especificações encontram-se apresentados na Figura 25.



**Figura 25 – Forças de inserção e de extração obtidas em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato.**

No geral não existe nenhum par de forças (inserção e extração) que se encontre dentro dos valores de referência. Em relação às forças de inserção obtidas em rolhas naturais tratadas com gelatina a 0,5% e 1% e gel de alginato, houve um desvio máximo de 24, 25 e 25,5%, respetivamente, em relação ao limite máximo indicado pelas especificações. No que toca às forças de extração houve, em rolhas naturais tratadas com gelatina a 0,5% e 1% e gel de alginato, um desvio máximo de 35, 60 e 95%, respetivamente, em relação ao limite máximo de referência.

- Aspetto visual

De modo a analisar fenómenos de migração do tratamento e desprendimento de pó para o gargalo e, posteriormente para a bebida foram realizados ensaios de marcas de tratamento. As Figuras 27, 28 e 29 apresentam algumas imagens que fazem referência aos ensaios efetuados em rolhas naturais tratadas com gelatina e gel de alginato.



**Figura 26 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gelatina 0,5%.**



**Figura 27 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gelatina 1%.**



**Figura 28 – Ensaio de marcas de tratamento realizado em rolhas tratadas com gel de alginato.**



Nos ensaios realizados às rolhas tratadas com gelatina, não houve indícios de migração do tratamento ou desprendimento de pó das rolhas para as respectivas garrafas e as soluções estavam praticamente incolores. Relativamente às rolhas tratadas com o gel de alginato, verificou-se alguma variabilidade de cor, pelo que poderá estar relacionado com a quantidade de poros presente nas rolhas. Nestas não se observou desprendimento do tratamento de superfície ou de pó.

- Determinação do efeito da modificação da superfície na hidrofobicidade da rolha.

Foram realizadas medições dos ângulos de contacto, utilizando por cada tipo de tratamento e de rolhas, 10 rolhas. Os valores médios de ângulos de contacto, em graus, encontram-se apresentados na Tabela 10.

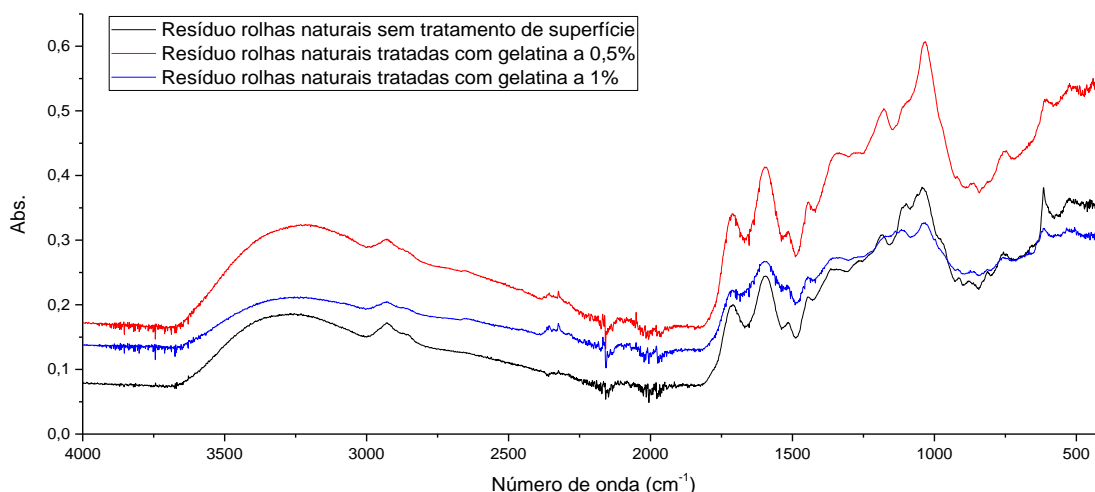
**Tabela 10 – Ângulos de contacto obtidos, em graus, nos vários tratamentos de superfície em estudo.**

Tratamento de superfície	Concentração (%)	Ângulos de contacto (graus)
Gelatina	0,5	119,46 ± 15,90
	1	119,55 ± 7,01
Gel de alginato	0,5	79,87 ± 25,63
Sem tratamento	-	71,48 ± 7,59

Todos os tratamentos de superfície em estudo reduzem a molhabilidade das rolhas quando comparadas com as mesmas sem tratamentos. Mas apenas a gelatina torna o substrato hidrofóbico.

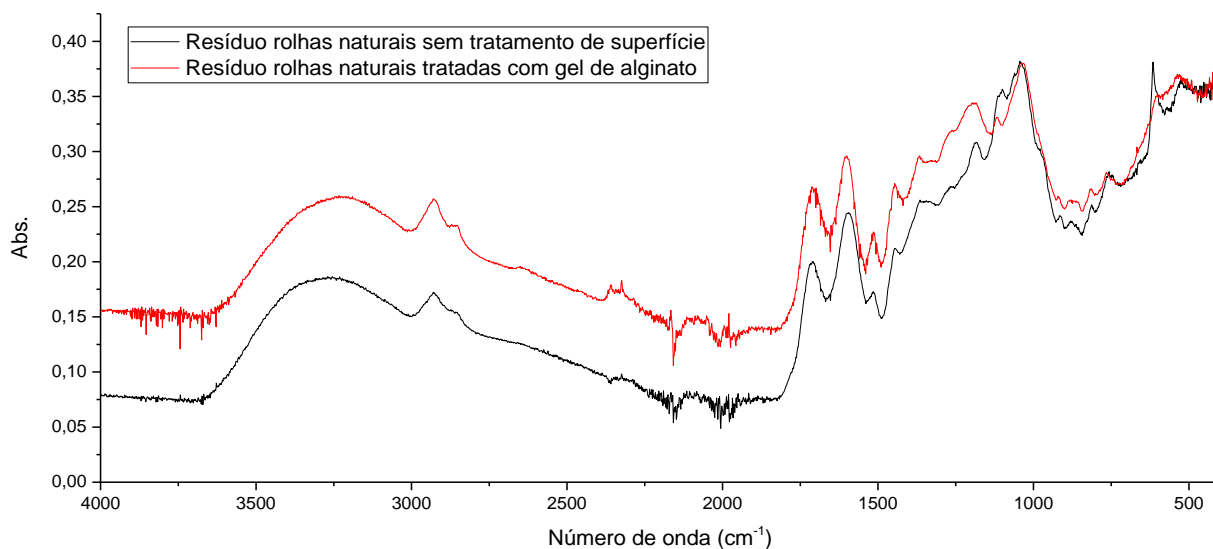
- Detecção da migração do tratamento para solução etanólica

Nas Figuras 30 e 31 encontram-se apresentados os espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extracções obtidas em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato. Nas mesmas estão delineados os espectros MIR do resíduo seco obtido em rolhas sem tratamento.



**Figura 29 – Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extracções obtidas em rolhas naturais tratadas com gelatina a 0,5 e 1% e sem tratamento de superfície.**

Por comparação entre os espectros obtidos em rolhas com e sem tratamento, considerou-se que houve, em ambos os casos, apenas migração da matéria corada.



**Figura 30 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com o gel de alginato e sem tratamento de superfície.**

O espectro MIR do resíduo seco proveniente da extração em rolhas tratadas com o gel de alginato é idêntico ao espectro MIR da matéria corada, pelo que foram apenas extraídos os compostos fenólicos da cortiça.

#### **4.2. Análise do desempenho de novos tratamentos de superfície à base de parafina e silicone**

##### **4.2.1. Combinações de parafina e de silicone**

As combinações:

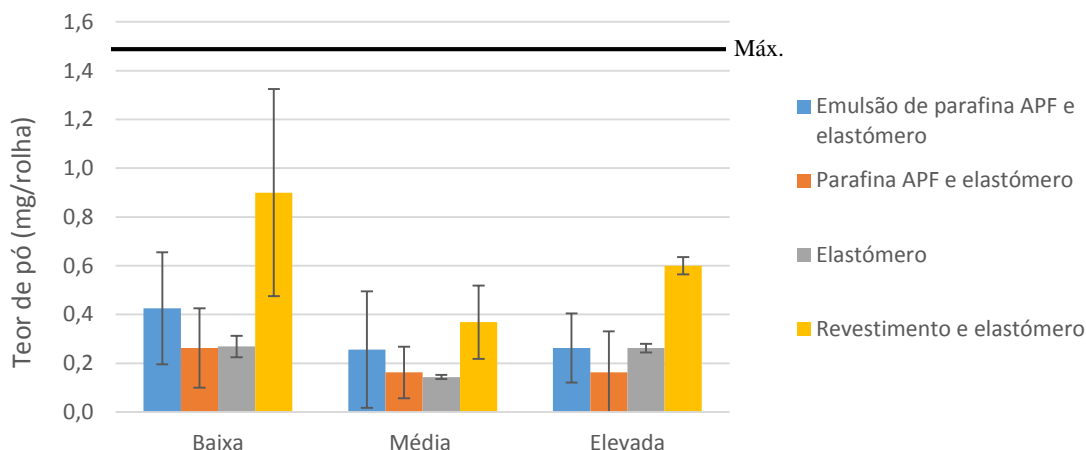
- Emulsão de parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone;
- Parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone;
- Elastômero de silicone;
- Revestimento e elastômero de silicone;

foram aplicadas em rolhas de cortiça natural, à escala piloto e o elastômero de silicone foi aplicado em três concentrações diferentes.

Após aplicar cada uma das combinações, foram realizados os seguintes ensaios:

- Quantificação do teor de pó

For forma a quantificar o pó libertado pelas rolhas foram realizados ensaios de teor de pó utilizando, para cada tratamento e concentração, 16 rolhas. Encontram-se apresentados na Figura 31, os valores de teor de pó obtidos nos vários tipos de tratamento de superfície e nas três concentrações e o limite máximo indicado pela especificação.



**Figura 31 – Valores de teor de pó obtidos nos vários tratamentos de superfície a diferentes concentrações.**

Observando o gráfico verifica-se que a conjugação revestimento - elastómero de silicone é a menos indicada para servir de barreira à libertação de pó da rolha de cortiça. Por outro lado, tanto a conjugação parafina de alto ponto de fusão (APF) - elastómero de silicone como só o elastómero de silicone de concentração média são os tratamentos que melhor servem de barreira à libertação de pó.

- Aspeto visual

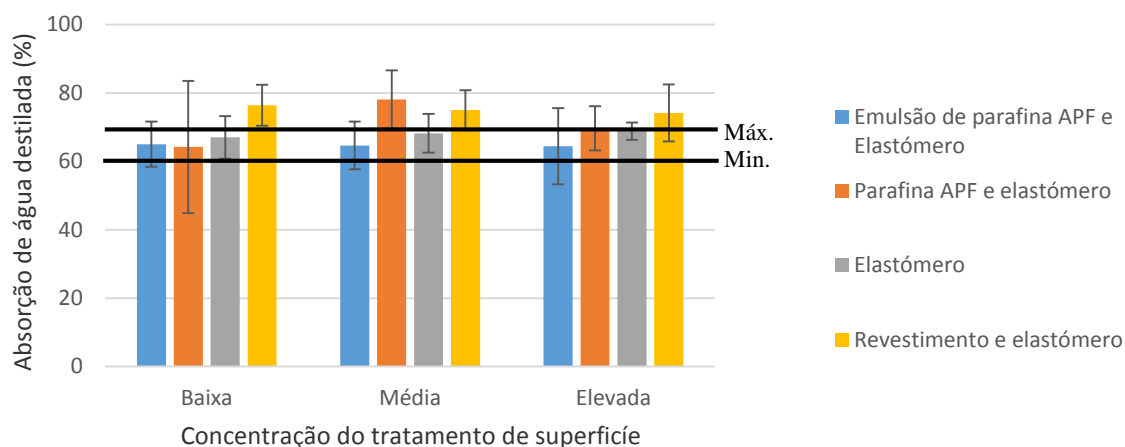
Em todos os casos testados não houve desprendimento de pó nem migração do tratamento de superfície para o gargalo, houve apenas, variabilidade de cor nas soluções, o que indica a existência de variabilidade de tratamento de superfície nas rolhas.

- Determinação da quantidade de água destilada e etanol absorvida pelas rolhas

Para avaliar a absorção da bebida pelas rolhas de cortiça foi determinada a quantidade de água destilada e de etanol absorvida pelas rolhas tratadas com os vários polímeros em estudo. Deste modo, por cada tratamento de superfície e concentração foram realizados 5 ensaios com água destilada e 5 ensaios com uma solução hidroalcoólica a 50% (v/v), sendo que em cada ensaio foram colocadas 4 rolhas.

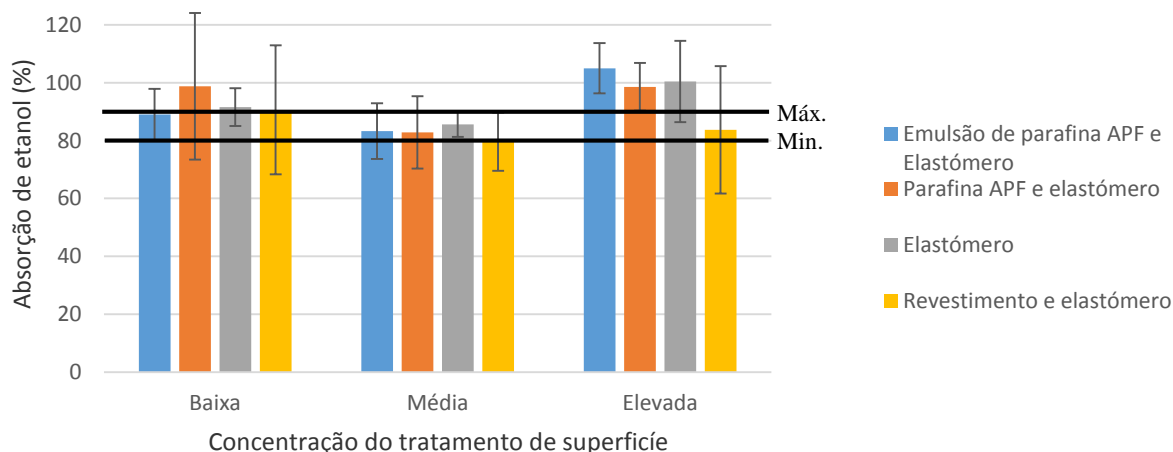
Nas Figuras 33 e 34 estão apresentadas quantidades de água destilada e etanol absorvidas pelas rolhas em função de cada tratamento de superfície e concentração. Estão também indicados, a

preto, os valores limite admitidos pela especificação, relativamente às quantidades mínima e máxima de absorção de água destilada e de etanol.



**Figura 32 – Quantidade de água destilada absorvida pelas rolhas em função de cada tratamento de superfície e concentração.**

A conjugação emulsão de parafina de alto ponto de fusão (APF) – elastómero de silicone foi a que mais protegeu a rolha do ataque da bebida alcoólica, uma vez que impediu que esta absorvesse grandes quantidades de água. Por sua vez, a conjugação revestimento – elastómero de silicone protegeu menos a rolha.



**Figura 33 – Quantidade, em %, de etanol absorvida pelas rolhas em função de cada tratamento de superfície e concentração.**

Olhando agora para a quantidade de etanol absorvida, é notório que as rolhas tratadas com qualquer tratamento de superfície de concentração média têm melhores performances do que as rolhas tratadas com as concentrações baixa ou elevada.

De uma forma geral a conjugação: emulsão de parafina de alto ponto de fusão (APF) - elastómero e elastómero de silicone de concentração média reduzem a molhabilidade e absorção em líquidos.

- Análise da adesão das rolhas às capsulas

Por forma a poder analisar a adesão das rolhas às capsulas foram realizados testes de colagem simples, de resistência térmica e em garrafa. Na Tabela 11 estão apresentadas as percentagens de falha no plano de colagem obtidas nesses mesmos testes.

**Tabela 11 – Percentagem de falha no plano de colagem nos diferentes testes efetuados.**

Tratamento de superfície	Concentração	Simples	Resistência térmica	Em garrafa	
				F. extração (daN)	
<b>Emulsão de parafina APF e elastómero de silicone</b>	<b>Baixa</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>1,8 ± 0,3</b>	<b>0%</b>
	Média	20%	10%	-	-
	Elevada	30%	30%	2,8 ± 0,1	33%
<b>Parafina APF e elastómero de silicone</b>	Baixa	40%	45%	2,4 ± 1,0	33%
	Média	0%	0%	-	33%
	Elevada	30%	0%	3,5 ± 0,7	33%
<b>Elastómero de silicone</b>	Baixa	40%	20%	2,4 ± 0,4	50%
	Média	60%	15%	-	-
	Elevada	80%	45%	2,7 ± 0,5	67%
<b>Revestimento e elastómero de silicone</b>	<b>Baixa</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>2,5 ± 0,6</b>	<b>0%</b>
	Média	30%	5%	-	-
	Elevada	30%	5%	2,2 ± 0,2	50%

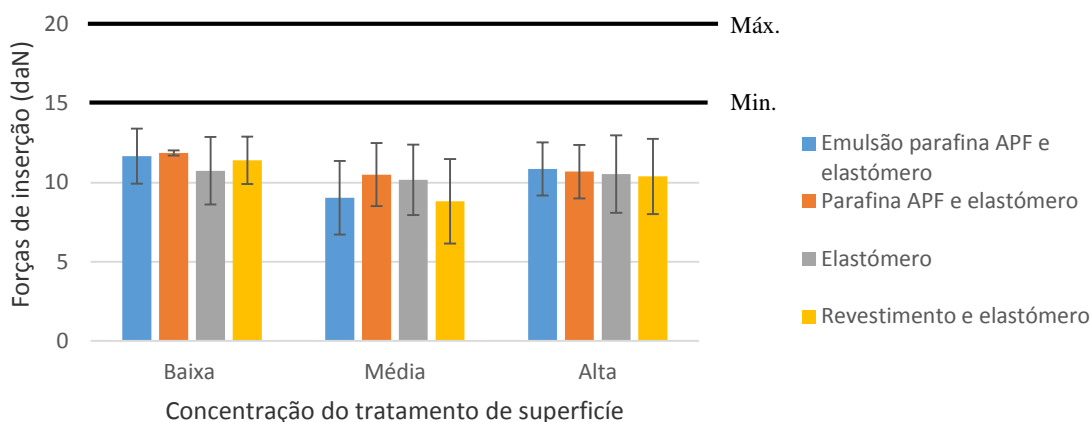
Nos diferentes testes de colagem realizados, apenas as rolhas tratadas com A e D de baixa concentração foram aprovadas, uma vez que 100% das rolhas ficaram bem coladas. E por norma, a percentagem de falhas no plano de colagem aumenta com o aumento da quantidade de elastómero de silicone aplicado, por volume de rolha, o que indica que, quanto maior for a quantidade de elastómero, menor é a adesão do mesmo à cola.

Se estes tratamentos tiverem, de uma forma geral, um bom desempenho como tratamento de superfície, ou seja, se impedirem a libertação de grandes quantidades de pó para a bebida, se lubrificarem, convenientemente, a superfície das rolhas, etc, podem ser realizadas outras operações que evitem a má capsulagem, como por exemplo, topejar a rolha tratada de modo a que a colagem se dê entre a matéria-prima e a capsula.

- Determinação de forças de inserção e de extração

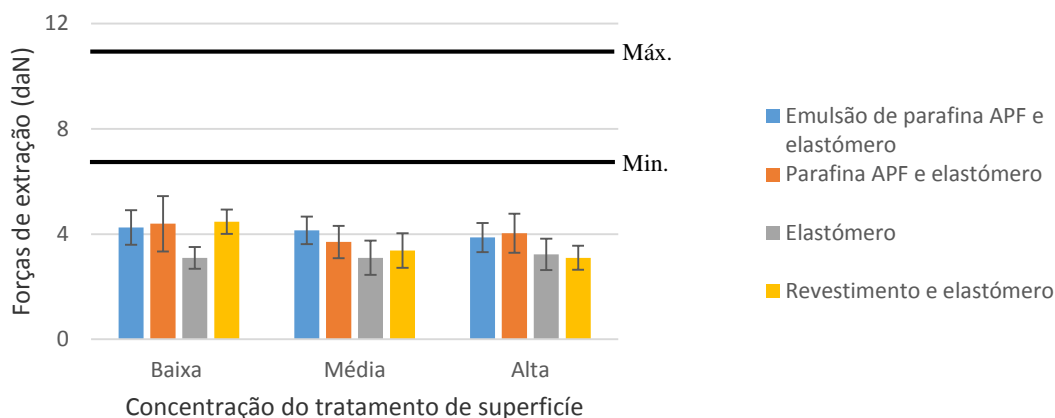
De modo a averiguar se os tratamentos lubrificavam bem a superfície da rolha foram determinadas as forças de inserção e de extração em garrafas JWG. As Figuras 35 e 36 apresentam,

sobre a forma de gráfico, os valores obtidos de forças de inserção e de extração e os respectivos limites máximo e mínimo impostos pelas especificações.



**Figura 34 – Forças de inserção para cada tipo de tratamento e concentração.**

As forças de inserção encontram-se abaixo do limite mínimo indicado pelas especificações e verificou-se que houve um desvio entre 9 e 71% em relação ao mesmo.



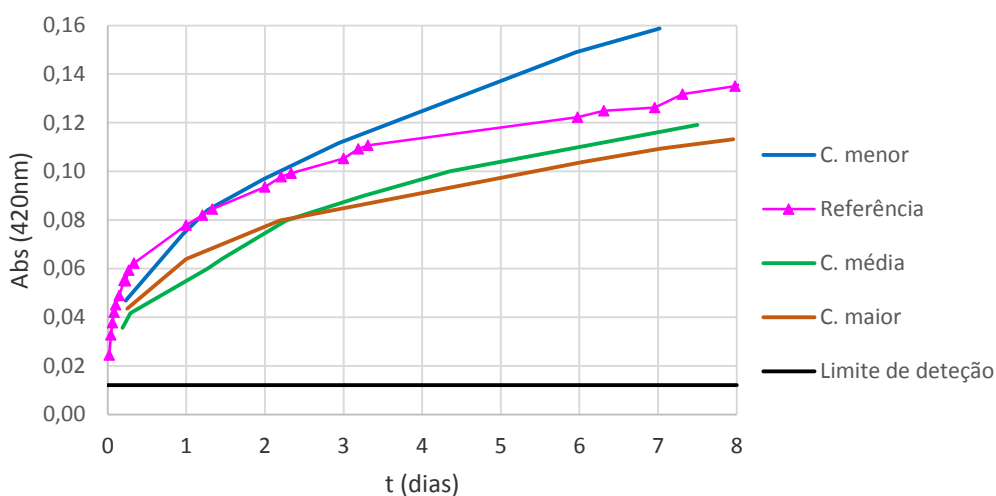
**Figura 35 – Forças de extração, em daN, para cada tratamento de superfície e concentração.**

Relativamente às forças de extração houve um desvio entre os 39 e os 79% em relação ao desvio mínimo indicado pelas especificações.

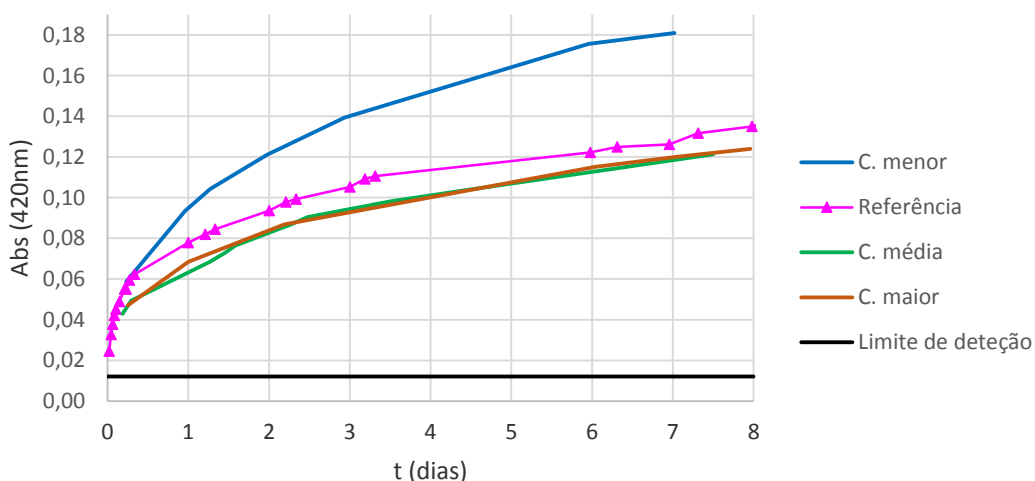
Como se verificou, que de uma forma transversal, as forças de inserção e de extração se encontravam abaixo dos limites mínimos indicados pelas especificações, foi realizado um ensaio de estanquicidade que permitiu averiguar a adequabilidade das rolhas nas garrafas utilizadas. Neste ensaio constatou-se que não existiam fugas de líquido consideráveis, pelo que se assumiu que as garrafas eram adequadas às rolhas. Posto isto, e considerando que não existia qualquer tipo de defeitos nas rolhas testadas, julgou-se que a quantidade de elastómero de silicone adicionada, não era suficiente para que as rolhas ficassem corretamente lubrificadas.

- Detecção de compostos polifenólicos na bebida

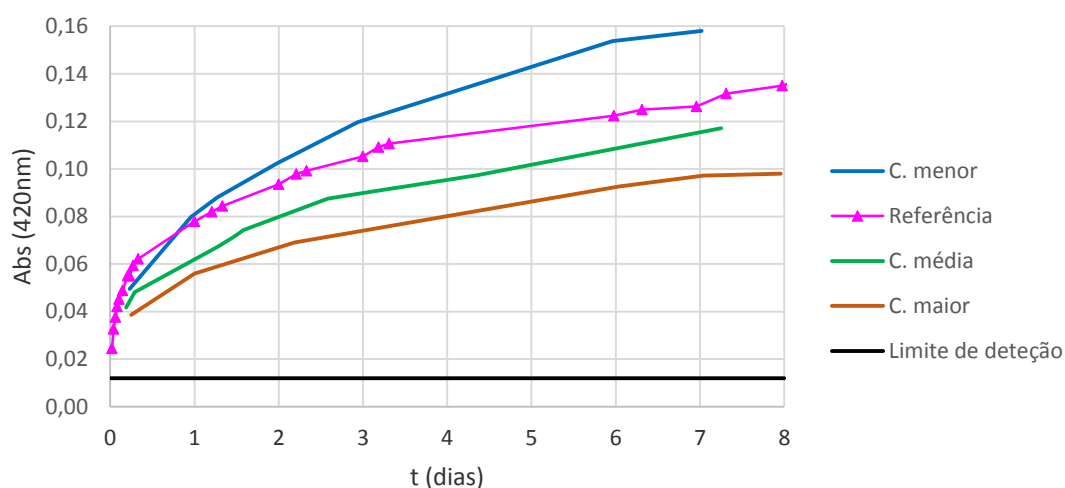
Por forma a averiguar se o tratamento de superfície aplicado tornava a superfície da rolha menos permeável à migração da matéria corada foram realizados ensaios de migração de cor. Nas Figuras 37, 38, 39 e 40 encontram-se apresentados os valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com os tratamentos de superfície em estudo, em função do tempo, que neste caso foi ao longo de 8 dias. No mesmo período de tempo, foram também colocadas em maceração rolhas tratadas com um dos tratamentos de superfície mais utilizados na unidade. A referência diz respeito a uma combinação de emulsão de parafina e silicone.



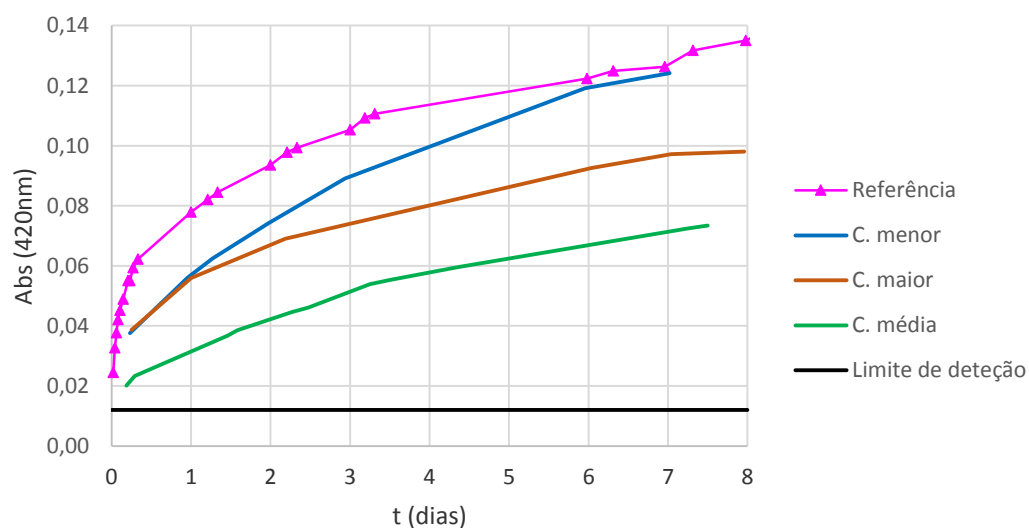
**Figura 36 - Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com emulsão de parafina de alto ponto de fusão e elastómero de silicone em função do tempo.**



**Figura 37 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão e elastómero de silicone em função do tempo.**



**Figura 38 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com elastômero de silicone em função do tempo.**



**Figura 39 – Valores de absorvância obtidos nas rolhas tratadas com revestimento e elastômero de silicone em função do tempo.**

Em todos os tratamentos de superfície analisados, verificou-se que para um tempo inicial ( $t \approx 0$  dias) os valores de absorvância obtidos já se encontravam acima do valor limite de detecção visual de cor, o que significa que, num curto período de tempo e em condições aceleradas, já era possível detectar, a olho nu, a cor nas soluções.

Observou-se que os tratamentos de média a alta concentração tornavam a superfície da rolha menos permeável à migração dos compostos fenólicos, quando comparados com o tratamento de referência, pelo que se pode afirmar que quanto maior for quantidade de polímero adicionado à



superfície da rolha, melhor é a sua performance, uma vez que se torna menos permeável à passagem da matéria corada para a bebida alcoólica.

- Determinação do efeito da modificação da superfície, na hidrofobicidade da rolha.

Para analisar se os vários tratamentos em estudo tornaram a superfície mais hidrofóbica, foram determinados os ângulos de contacto observados entre o substrato e a tangente à superfície do líquido. A média dos valores obtidos, bem como o desvio padrão encontram-se apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12 – Ângulos de contacto obtidos em rolhas tratadas com os vários polímeros em estudo.**

Tratamento de superfície	Concentração	Ângulo de contacto
Emulsão de parafina de alto ponto de fusão e elastómero de silicone	Baixa	$117,27 \pm 11,43$
	Média	$129,45 \pm 8,28$
	Alta	$138,31 \pm 6,18$
Parafina de alto ponto de fusão e elastómero de silicone	Baixa	$126,97 \pm 7,19$
	Média	$129,70 \pm 11,79$
	Alta	$124,30 \pm 6,86$
Elastómero de silicone	Baixa	$138,70 \pm 4,16$
	Média	$160,42 \pm 9,34$
	Alta	$152,79 \pm 6,32$
Revestimento e elastómero de silicone	Baixa	$128,44 \pm 4,39$
	Média	$143,19 \pm 4,76$
	Alta	$142,79 \pm 5,38$
Sem tratamento	-	$71,48 \pm 7,59$

Verificou-se que todos os polímeros em estudo tornaram a superfície hidrofóbica e, em todos os casos, com a exceção da combinação emulsão de parafina de alto ponto de fusão - elastómero de silicone, observou-se que a superfície é mais hidrofóbica para uma concentração média. Este facto vai de encontro ao que foi constatado no ensaio de absorção em etanol, pois quanto mais hidrofóbica é a superfície, menor é a molhabilidade e absorção a líquidos.

#### **4.2.2. Copolímero de silicone**

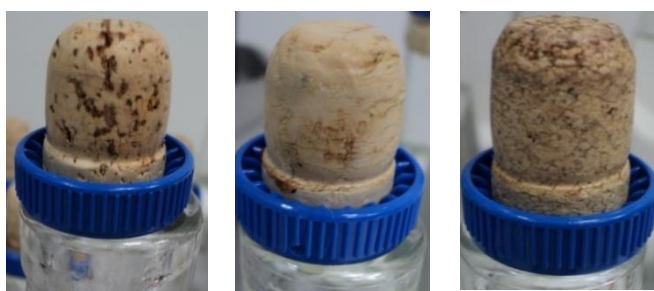
O copolímero de silicone foi aplicado, à escala piloto, em rolhas de cortiça natural, colmatada e microaglomerada em três concentrações diferentes (baixa, média e alta). Por forma a testar o seu desempenho foram realizados os seguintes ensaios:

- Aspetto visual

Ao analisar o aspeto das rolhas, verificou-se que adquiriram um aspeto envernizado, pelo que poderá ter interesse numa determinada gama alvo, como demonstra a Figura 40. As Figuras 42 e 43 demonstram como ficaram as rolhas após permanecerem em contacto com uma solução hidroalcoólica durante 48 horas a 40 °C.



**Figura 40 – Aspetto visual inicial de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas.**



**Figura 41 – Aspetto visual de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone de baixa concentração, após estarem em contacto com uma solução hidroalcoólica.**



**Figura 42 – Aspetto visual de rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone de elevada concentração, após estarem em contacto com uma solução hidroalcoólica.**

No geral, após permanecerem em contacto com uma solução hidroalcoólica durante 48h a 40 °C, as rolhas tratadas com copolímero de silicone de menor concentração ficaram mais deterioradas do que as rolhas tratadas com o mesmo polímero de maior concentração, ou seja quanto

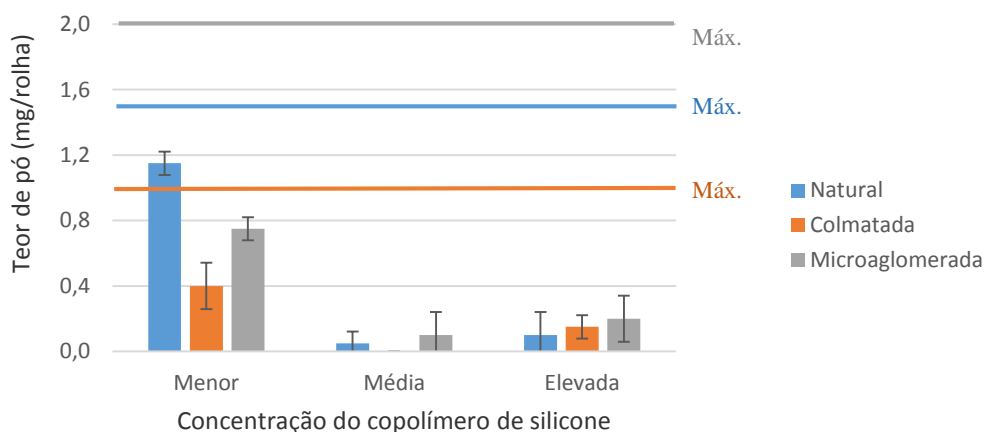
maior é a quantidade de tratamento à superfície da rolha, menor é a molhabilidade e a absorção da bebida alcoólica.

Constatou-se, também, que não houve qualquer indício de migração do tratamento de superfície ou desprendimento de pó das rolhas para as respectivas garrafas.

- Quantificação do teor de pó

Para determinar a quantidade de pó libertada pelas rolhas foram realizados dois ensaios de teor de pó utilizando, no total, para cada tipo de rolha e concentração, duas rolhas.

Na Figura 43 estão apresentados os valores de pó obtidos nos vários tipos de rolha. Juntamente com estes dados, estão delineados, nas respetivas cores, os limites máximos de teor de pó indicados pelas especificações para cada tipo de rolha.

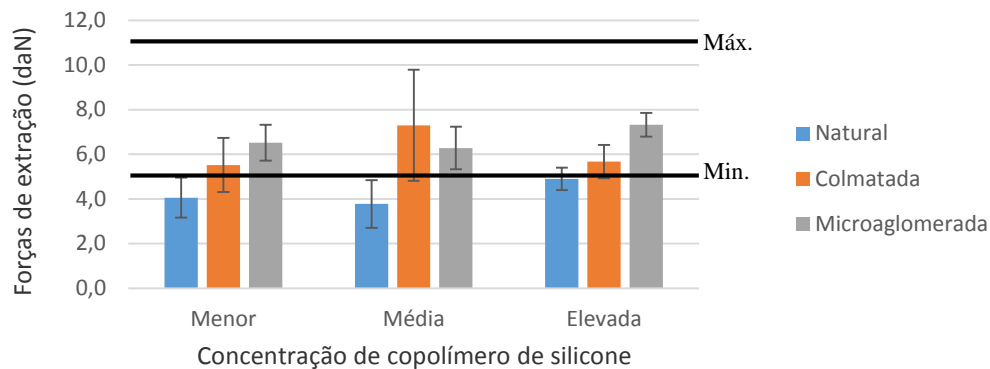


**Figura 43 – Valores de teor de pó, em mg/rolha, obtidos nos vários tipos de rolha.**

Por observação do gráfico, verifica-se que as rolhas tratadas com copolímero de silicone de concentração média são as que melhor servem de barreira à libertação do pó. As rolhas tratadas com silicone de menor concentração não tinham tratamento suficiente para reter, de forma eficaz, o pó que se libertava das rolhas e, em relação às rolhas tratadas com o polímero de maior concentração pode-se ter dado o caso de o mesmo se desprender da rolha e ser contabilizado na altura da pesagem, em conjunto com a membrana.

- Determinação de forças de extração

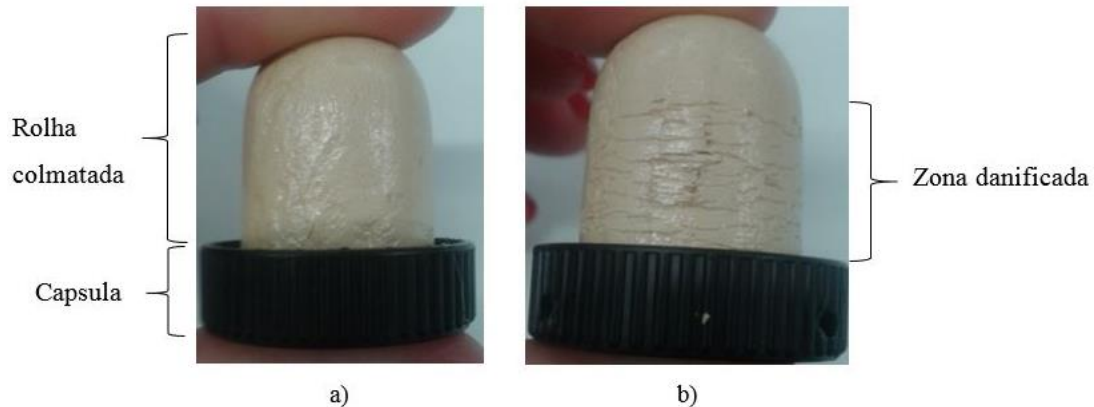
Na Figura 44 estão apresentadas as forças de extração obtidas nos vários tipos de rolhas testadas e delineados os limites máximo e mínimo indicado pelas especificações.



**Figura 44 – Forças de extração obtidas nos vários tipos de rolha.**

De uma forma geral, verifica-se que à medida que se aumenta a quantidade de produto por volume de rolha, as forças de extração aumentam.

Ao inserir os vários tipos de rolha nas respetivas garrafas, observou-se que o tratamento de superfície aplicado não conseguia acompanhar a compressão da rolha e estalava, podendo, nestas condições, libertar grandes quantidades de pó para a bebida. A Figura 45 evidencia a diferença entre uma rolha capsulada, cujo corpo cilíndrico é colmatado, antes de ser inserida numa garrafa e após ser extraída da mesma.



**Figura 45 – Imagens que evidenciam a diferença entre: a) um tratamento de superfície intacto; e um b) tratamento de superfície quebrado.**

- Determinação do teor de humidade

A quantificação de humidade foi determinada utilizando 10 rolhas capsuladas por cada tipo de rolha e para cada concentração. A média dos valores obtidos, bem como os respetivos desvio padrão encontram-se apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13 – Valores de humidade obtidos em rolhas tratadas com copolímero de silicone nas várias concentrações.**

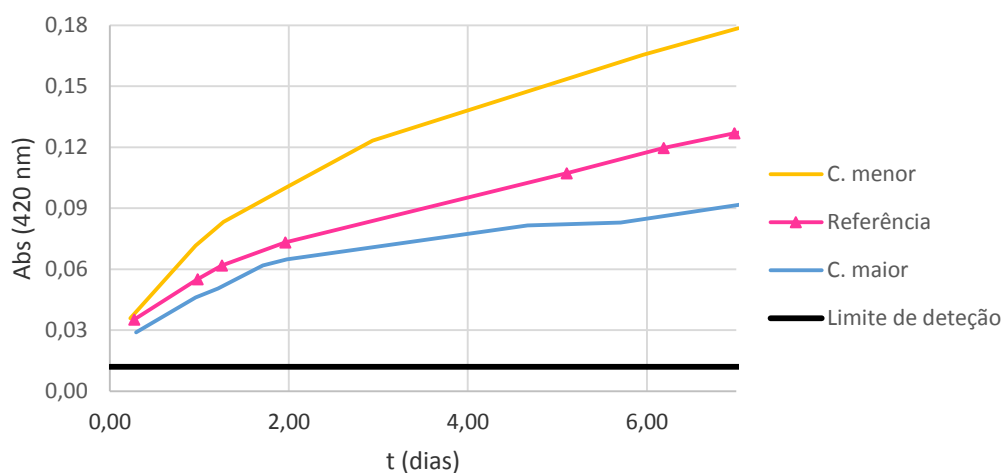
Tipo	Concentração	Humidade <sup>1</sup> (%)
Natural	Menor	5,3 ± 0,2
	Média	5,8 ± 0,6
	Elevada	5,1 ± 0,4
Colmatada	Menor	4,8 ± 0,4
	Média	5,4 ± 0,7
	Elevada	4,6 ± 0,2
Microaglomerada	Menor	4,5 ± 0,1
	Média	4,7 ± 0,2
	Elevada	4,8 ± 0,2

<sup>1</sup> Valores de humidade de referência entre 4 a 8%

Os valores de humidade encontram-se próximos do limite inferior de referência.

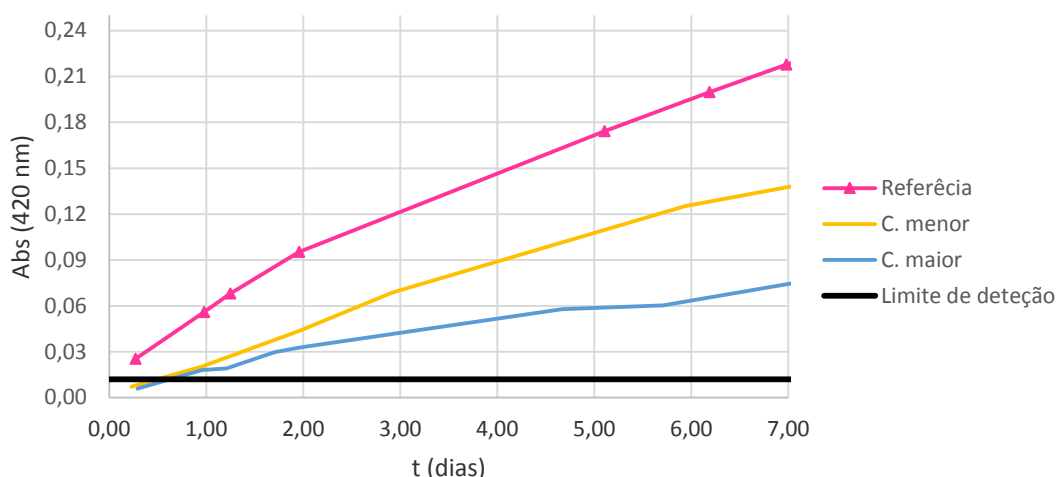
- Detecção de compostos polifenólicos na bebida

Nas Figuras 47, 48 e 49 encontram-se apresentados os valores de absorvância obtidos ao longo de 7 dias, em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone de maior e menor concentração.



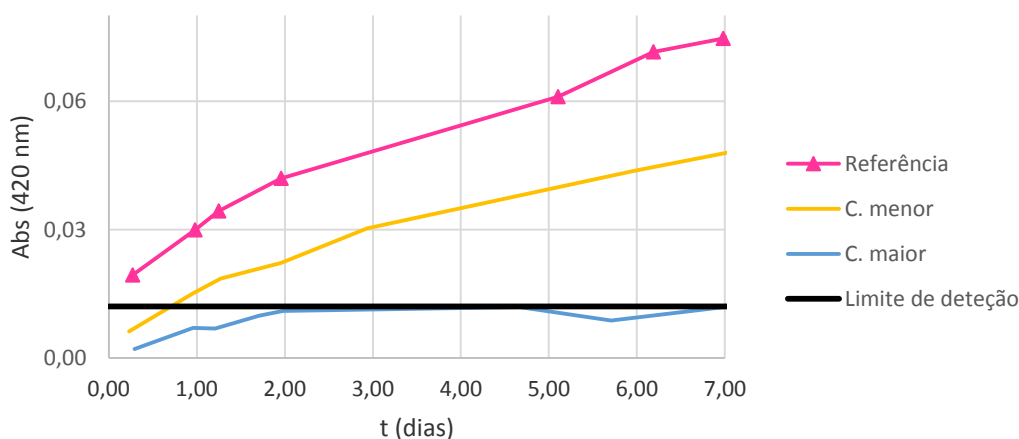
**Figura 46 – Valores de absorvância obtidos em rolhas de cortiça natural tratadas com copolímero de silicone em função do tempo.**

Por observação do gráfico verifica-se que o tratamento de maior concentração tem um desempenho melhor que o tratamento de referência, isto é, torna a superfície menos permeável à passagem da matéria corada para a solução etanólica.



**Figura 47 – Valores de absorvância obtidos em rolhas colmatadas tratadas com copolímero de silicone em função do tempo.**

Verifica-se que ambos os tratamentos testados são menos permeáveis à migração da matéria corada quando comparados com o tratamento de referência aplicado em rolhas colmatadas.



**Figura 48 – Valores de absorvância obtidos em rolhas microaglomeradas tratadas com copolímero de silicone em função do tempo.**

Analisando o gráfico, observa-se que ambos os tratamentos em estudo são menos permeáveis à migração dos compostos fenólicos para a solução quando comparados com a referência. Deve-se salientar que o tratamento de superfície de maior concentração tem um desempenho excepcional, uma vez que durante 7 dias, a quantidade de matéria corada que migrou para a solução foi de tal forma pequena que não possível detetar a cor amarelada a olho nu.

- Análise da adesão das rolhas às capsulas

Na Tabela 14 encontram-se apresentadas as percentagens de falha obtidas no plano de colagem no teste de colagem simples.

**Tabela 14 – Percentagem de falha no plano de colagem em rolhas tratadas com copolímero de silicone no teste de colagem simples.**

<b>Tipo de rolha</b>	<b>Concentração</b>	<b>Simples</b>
<b>Natural</b>	Menor	<b>0%</b>
	Média	20%
	Elevada	20%
<b>Colmatada</b>	Menor	<b>0%</b>
	Média	60%
	Elevada	60%
<b>Microaglomerada</b>	Menor	<b>0%</b>
	Média	40%
	Elevada	40%

Após realizar o teste de colagem simples nas diferentes rolhas, verificou-se que nos casos em que o silicone foi aplicado em baixa quantidade as rolhas ficaram 100% bem coladas e nos restantes casos, 20 a 60% das rolhas testadas ficaram mal coladas. O que indica que o copolímero de silicone, quando aplicado em médias e altas concentrações dificulta a capsulagem.

#### **4.3. Processo de validação da parafina de alto ponto de fusão**

O dossier de validação é um conjunto de elementos que garantem os cumprimentos técnicos e legais de um produto inovador. No dossier devem constar todos os parâmetros relacionados com a funcionalidade, a inocuidade, aptidão ao contacto alimentar, de modo a que o novo tratamento de superfície possa ser aprovado e utilizado para o fim a que se destina.

Deste modo a validação da parafina de alto ponto de fusão foi realizada de acordo com o Protocolo de Validação de Produtos de Tratamentos de superfície da Direção de Engenharia de Produto de Amorim & Irmãos, com o intuito de minimizar ou impedir a migração da parafina da rolha para o gargalo e assegurar o cumprimento da legislação em vigor relativa ao contacto alimentar. Segundo esta legislação, devem ser realizados ensaios de migração global e específica, a 40 °C e a 60 °C, respetivamente, por forma a não serem detetados, no simulante alimentar, compostos com concentrações acima dos valores legislados – facto que não acontecia com as parafinas de baixo ponto de fusão.

A parafina de alto ponto de fusão foi aplicada em rolhas naturais, calibre 26x19,5 e classe extra, em três concentrações diferentes (baixa, média e alta) de acordo com o esquema apresentado na Figura 13, e foram realizados os seguintes ensaios de caracterização:

- Determinação das dimensões, massa e peso específico

Como o auxílio do Medcork foram determinadas as dimensões, a massa e o peso específico de 125 rolhas naturais. Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 15

**Tabela 15 – Dimensões, massa e peso específico obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de média concentração.**

Ensaio (unidades)	Média	Máx.	Mín.	DP	Referência
<b>Comprimento (mm)</b>	25,8	26,1	25,6	0,11	26 ±0,5
<b>Diâmetro médio (mm)</b>	19,6	19,8	19,1	0,12	19,5 ±0,4
<b>Ovalidade (mm)</b>	0,1	0,5	0,0	0,09	±0,4
<b>Massa (g)</b>	1,3	1,5	1,1	0,12	-
<b>Massa Volúmica (kg.m<sup>-3</sup>)</b>	165,0	192,0	137,0	15,31	170±20

As dimensões obtidas encontram-se dentro dos valores específicos associados ao ensaio. Por outro lado, os valores obtidos de massa volúmica encontram-se um pouco abaixo do limite mínimo estipulado pelas especificações. Como se está a avaliar o desempenho do tratamento de superfície e não da matéria-prima em si, estes dados não inviabilizam a validação em causa.

- Determinação do teor de humidade

Os valores de humidade obtidos numa amostra de 125 rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão encontram-se apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16 – Valores de humidade obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de média concentração.**

Ensaio	Média	Máx.	Mín.	Desvio Padrão	Referência
<b>Humidade (%)</b>	4,5	5,2	4,2	0,19	6,0 ± 2,0

A quantidade de humidade presente nas rolhas analisadas encontra-se de acordo com os limites de referência, pelo que indica que as rolhas não estiveram sujeitas a temperaturas muito elevadas na fase de tratamento de superfície.

- Capilaridade

Por forma a averiguar a eficácia do tratamento de superfície no que diz respeito à capilaridade foram colocadas 6 rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão em contacto com uma solução hidroalcoólica 12% (v/v) corada durante 24 horas, pelo que é apresentado, na Figura 49, o aspeto final das mesmas.





**Figura 49 – Aspeto final de rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão após terem permanecido 24 horas em contacto com uma solução hidroalcoólica a 12% (v/v) corada.**

Após as rolhas permanecerem 24 horas em contacto com um solução corada, verificou-se que não houve progressão da mesma na rolha, o que indica que a atração intermolecular entre as moléculas do líquido é superior à atração entre as moléculas do líquido e da rolha.

- Quantificação do teor de pó

Foram realizados ensaios de quantificação de pó em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentração média, pelo que os valores obtidos se encontram apresentados na Tabela 17.

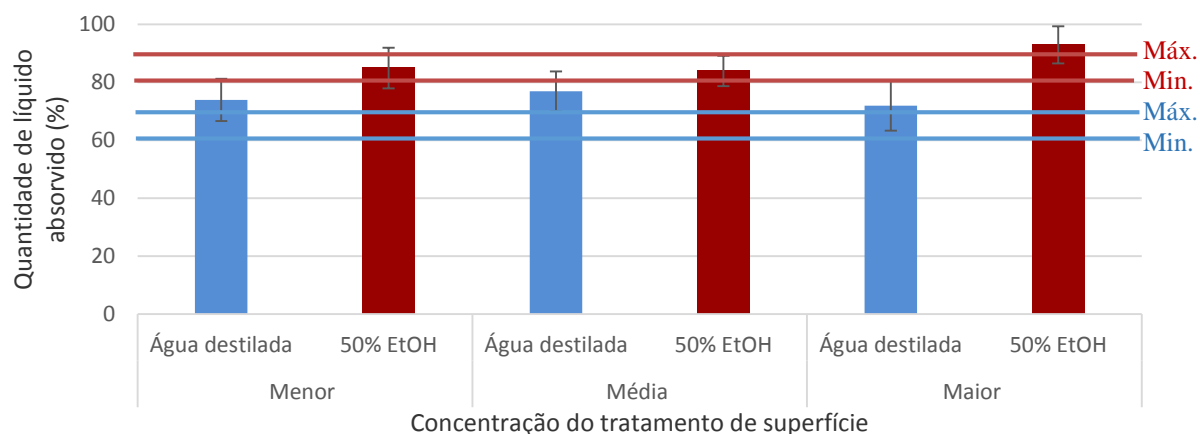
**Tabela 17 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentração média.**

Medição	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	Teor de pó (mg/rolha)	Média	Desvio padrão	Referência
1	26,1827	26,1829	0,04	0,04	0,00	$\leq 1,5$
2	25,8849	25,8851	0,04			

Os valores obtidos de teor de pó libertado encontram-se abaixo do limite máximo indicado pelas especificações.

- Determinação da quantidade de água destilada e etanol absorvida pelas rolhas

As quantidades de água destilada e de etanol absorvidas pelas rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão em diferentes concentrações, bem como os limites indicados pelas especificações encontram-se apresentados na Figura 50.



**Figura 50 – Quantidade de líquido absorvido em função da concentração do tratamento de superfície aplicado em rolhas naturais.**

Neste ensaio verificou-se que as rolhas absorveram quantidades de água superiores ao valor máximo de referência, no entanto as rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentrações baixa e média absorveram quantidades de etanol dentro dos valores de referência.

- Determinação da quantidade de peróxidos presente nas rolhas

Por forma a apurar se as rolhas continham peróxidos provenientes da lavagem foram realizados testes de teor de peróxidos utilizando no total 16 rolhas. Os valores de peróxidos obtidos em rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão encontram-se apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18 – Valores de teor de peróxidos obtidos em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão.**

Medição	Teor peróxidos (mg/rolha)	Médio	Desvio padrão	Referência
1	0,0	0,0	0,00	$\leq 0,1$
2	0,0			

Neste ensaio não foram detetados peróxidos nas rolhas, pelo que indica que, por um lado não houve qualquer tipo de problema aquando do processo de lavagem e por outro, indica que o tratamento utilizado não possui na sua composição, peróxidos.

- Quantificação de tratamento de superfície

Para determinar a quantidade de tratamento aplicado sobre as rolhas foram executados dois ensaios de teor de tratamento, para cada concentração, utilizando como solvente, n-hexano. As quantidades de tratamento obtidas nas rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de baixa, média e alta concentração encontram-se apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19 – Quantidade de tratamento obtido em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão.**

Concentração	Medição	Tratamento de superfície (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	Desvio padrão	Referência (mg/rolha)
Menor	1	7,1	7,3	0,3	7±2
	2	7,5			
Média	1	7,4	7,3	0,1	
	2	7,2			
Maior	1	12,6	12,7	0,1	
	2	12,8			

Com base na quantidade de tratamento obtido neste ensaio e nos valores de referência associados, verifica-se que a aplicação deverá ser feita para uma concentração média. Se se aplicar maior quantidade de parafina nas rolhas, a probabilidade de haver migração do tratamento para o gargalo ou para a bebida será maior.

- Análise da classe visual e defeitos

Para confirmar a classe visual, inicialmente atribuída à rolha de cortiça, foram realizados ensaios de análise de classe visual e defeitos. Após decompor uma amostra, com 125 rolhas, por classes e defeitos, foi realizado o cálculo percentual de cada classe e defeito. Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 20.

Por norma, quando são produzidas rolhas naturais de classe extra, 20% das rolhas são de classe extra, 70% são de classe superior e 10% são de 1ª classe.

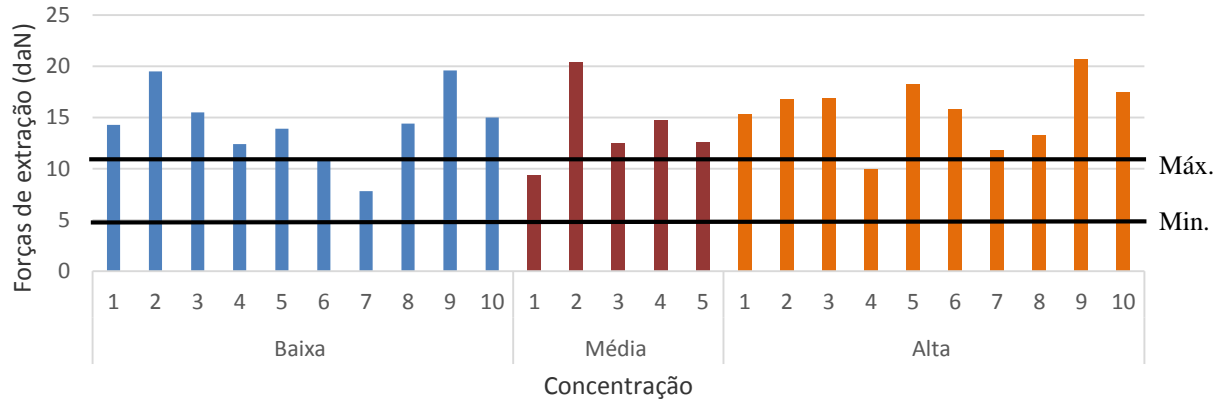
**Tabela 20 – Percentagens das várias classes visuais presentes em rolhas naturais.**

Classe	%	Referência
Extra	10,6	20
Superior	57,1	70
1ª	27	10
2ª	5,3	-
Defeitos	%	Referência
Menor	2,7	2
Maior	2,4	6
Crítico	0	

Observou-se que 27% das rolhas analisadas eram de primeira classe, facto que excede um pouco a referência. Uma vez que a mesma amostra não foi analisada antes de aplicação do tratamento de superfície, não se pode afirmar que as rolhas perderam qualidade.

- Determinação das forças de extração

As forças de extração determinadas em rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de baixa, média e alta concentração encontram-se apresentadas na Figura 51.



**Figura 51 – Valores de forças de extração obtidas em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão com várias concentrações (baixa, média e alta).**

Relativamente aos valores de forças de extração obtidas, observou-se um desvio máximo em relação ao limite máximo de referência de 78% nas rolhas de baixa concentração, de 85% nas rolhas de média concentração e 88% nas rolhas de alta concentração de tratamento. De modo a obter forças de extração mais aceitáveis será favorável que o tratamento a aplicar seja de baixa a média concentração.

- Análise de adesão das rolhas às capsulas

Para analisar o comportamento de adesão das rolhas às capsulas foram realizados testes de colagem simples, de resistência térmica e em garrafa, em rolhas capsuladas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de média concentração. Observou-se que todas as rolhas permaneceram 100% bem coladas às respetivas capsulas, pelo que o tratamento em causa adere à cola utilizada.

Na Tabela 21 são apresentados os valores de forças de extração obtidos no ensaio de teste de colagem em garrafa.

**Tabela 21 – Valores de forças de extração obtidas em rolhas tratadas com parafina de alto ponto de fusão de concentração média.**

Medição	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	DP	Referência
F. Extração, daN	7,3	4,8	6,8	10,6	12,9	12,1	11,1	8,2	7,2	7,6	8,9	2,6	$8 \pm 3$

Ao analisar as forças de extração obtidas, verificou-se que houve um desvio de cerca de 17% em relação ao limite máximo de referência.

## 5. Conclusões

Após a análise do desempenho dos polímeros de origem natural testados a nível laboratorial, nomeadamente, o poliquatérnio – 67, a gelatina e o gel de alginato, verificou-se que são mais eficientes em termos de retenção de pó quando comparados com os tratamentos mais tradicionais, tais como, parafina e a combinação: emulsão de parafina e silicone.

Os poliquatérnios que impedem, com mais eficácia, a libertação de partículas de pó para a bebida são os poliquatérnios D e E uma vez que cada rolha natural liberta, aproximadamente 0,04 e 0,05 mg, respetivamente. Para além deste facto, o poliquatérnio não dificulta a adesão da rolha à capsula, como foi comprovado nos testes de colagem; tem elevada afinidade com o substrato, uma vez que, por meio de comparação de espectros de infravermelho médio dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas com e sem tratamento, verificou-se que não havia migração do tratamento para a bebida alcoólica e torna a superfície mais hidrofóbica, no caso das rolhas naturais e microaglomeradas. De futuro, será necessário aplicar, estes polímeros em rolhas naturais, uma vez que nestas se obteve melhores resultados, à escala piloto e em várias concentrações, de modo a poder averiguar a robustez dos resultados obtidos e deverá ser avaliada a compatibilidade alimentar.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados em rolhas tratadas com gelatina e gel de alginato foram bastante promissores, uma vez que impedem a libertação de grandes quantidades de pó quando comparados com os tratamentos tradicionais, dado que libertam entre 0,3 e 0,1 mg por cada rolha; têm elevada afinidade com a rolha e por consequente, baixa afinidade com o álcool e com o vidro pois não migra para o gargalo ou para a garrafa; tornam a superfície hidrofóbica e não dificultam a capsulagem. De futuro, poderá vir a ser vantajoso estudar a hipótese de aplicação, da combinação gelatina-silicone por forma a reduzir as forças de inserção e de extração. Por sua vez, o alginato de cálcio, como tratamento de superfície em rolhas de cortiça, terá de ser descartado, uma vez que será muito difícil aplicar, a nível industrial, o método de obtenção do hidrogel.

Em relação aos novos tratamentos de superfície à base de parafina e silicone testados, em especial de média a maior concentração, verificou-se que apresentam as seguintes vantagens: boa capacidade de retenção de pó (entre 0,1 a 0,6 mg/rolha); elevada afinidade com o substrato; tornam a superfície da rolha menos permeável à migração de compostos fenólicos, quando comparados com o tratamento de superfície de referência. De futuro será necessário testar estas mesmas combinações, mas com maiores quantidade de elastómero de silicone de modo a tentar perceber de que forma é que este influencia na lubrificação da rolha. Em relação ao copolímero de silicone, terá de haver uma reformulação deste produto de modo a que acompanhe melhor a compressão da rolha.

Relativamente ao desempenho da parafina de alto ponto de fusão, verificou-se que, para além de cumprir com todos os requisitos para a aplicação em vista, este composto oferece maior resistência

térmica e, por consequente, maior estabilidade, quando sujeito a intervalos de temperatura elevados quando comparado com o mesmo composto de baixo ponto de fusão, permitindo cumprir com da legislação em vigor, no quadro dos ensaios de migração específica realizados a 60°C.

### **5.1. Outros trabalhos**

Este estágio permitiu realizar ensaios em rolhas com outros tratamentos de superfície que não foram mencionados ao longo do trabalho e que se encontram ao abrigo da confidencialidade interna da empresa.

### **5.2. Apreciação final**

Em todos os tratamentos de superfície analisados verificou-se que os mesmos eram excelentes barreiras à libertação de pequenas partículas de cortiça para a bebida. Para além disso, foram reunidos outros requisitos que os tornaram aptos para aplicação em vista tais como, a redução do atrito entre a superfície da rolha e o gargalo da garrafa; a elevada afinidade com o substrato de modo a que não haja migração do tratamento para o gargalo e por consequente, para a bebida, entre outros;

O presente projeto permitiu testar a aplicação de polímeros de origem natural em rolhas de cortiça natural, que até ao momento não tinham qualquer tipo de aplicação na indústria rolheira; perceber que a quantidade de produto aplicado, por volume de rolha, tem repercussões na quantidade de pó libertado, na lubrificação da superfície, na adesão da rolha à capsula, na capacidade de impermeabilização da superfície da rolha, no que diz respeito às migrações de compostos fenólicos e na absorção de líquidos; constatar que um tratamento de superfície tem diferentes comportamentos quando aplicado nos vários substratos.

A simples existência deste e de outros projetos nesta unidade é um indicador de preocupação e de interesse em inovar e desenvolver processos e por consequente, produtos de modo a que estes estejam de acordo com as expectativas e exigências de clientes existentes e vindouros.

De uma forma geral, a experiência foi bastante positiva e enriquecedora dado que, para além de adquirir conhecimentos nesta área, possibilitou contactar, pela primeira vez, com o mundo de trabalho e com o modo de funcionamento de uma empresa.

## Referências

- [1] Amorim, «Para um produto singular, uma empresa com saber», *Amorim Cork*, 2015. [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/amorim-irmaos-cork-stoppers-business-unit/>. [Acedido: 03-Fev-2015].
- [2] Amorim, «About Amorim», *Amorim*, 2014. [Em linha]. Disponível em: [http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Poster\\_About\\_Amorim.pdf](http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Poster_About_Amorim.pdf). [Acedido: 03-Fev-2015].
- [3] Amorim, «Marcos Cronológicos, Corticeira Amorim - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça», 2012. [Em linha]. Disponível em: [http://www.amorim.com/corticeira-amorim/marcos-cronologicos/?f\\_p=2010+-+2013](http://www.amorim.com/corticeira-amorim/marcos-cronologicos/?f_p=2010+-+2013). [Acedido: 03-Fev-2015].
- [4] Amorim, «Amorim Top Series Unit», *TopSeries by Amorim*, 2015. [Em linha]. Disponível em: <http://www.topseriesamorim.com/pt/client/skins/categoria.php?cat=4>. [Acedido: 03-Jun-2015].
- [5] M. A. Fortes, M. Rosa, H. Pereira, *A cortiça*. Lisboa: IST Press, 2004.
- [6] APCOR, «Processo - Do Montado à Garrafa», *Associação portuguesa da cortiça*, 2014. [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>. [Acedido: 05-Fev-2015].
- [7] APCOR, «Kit técnico sobre rolhas de cortiça», *Amorim*, 2014. .
- [8] APCOR, «Manual técnico - Rolhas», *Amorim*, 2011. [Em linha]. Disponível em: [http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Manual\\_Rolhas\\_PT.pdf](http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Manual_Rolhas_PT.pdf). [Acedido: 03-Fev-2015].
- [9] L. Gil, «A cortiça como material de construção - Manual técnico», *Amorim*, 2014. [Em linha]. Disponível em: [http://www.apcor.pt/userfiles/File/Caderno\\_Tecnico\\_F\\_PT.pdf](http://www.apcor.pt/userfiles/File/Caderno_Tecnico_F_PT.pdf). [Acedido: 03-Fev-2015].
- [10] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, R. L. Reis, «Cork : properties, capabilities and applications», em *International Materials Reviews*, vol. 50, n. 6, 2005, pp. 345–365.
- [11] D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry, second edition, revised, and expanded*. 2000.
- [12] A. Gandini, C. P. Neto, A. J. D. Silvestre, «Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, pp. 878–892, 2006.
- [13] A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, «Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications», em *Monomers, Polymers and Composite from Renewable Resources*, M. N. Belgacem, A. Gandini, Eds. Elsevier, 2008, pp. 305–320.
- [14] M. A. Bernards, «Demystifying suberin», *Can. J. Bot.*, vol. 80, pp. 227–240, 2002.

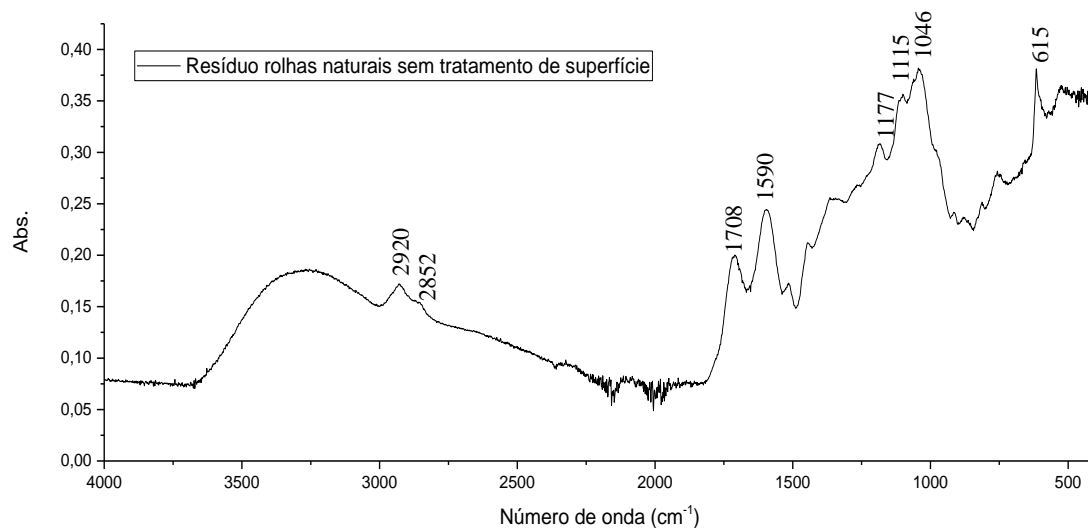
- [15] S. E. Lebo, J. D. Gargulak, T. J. McNally, «Lignin», em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edition., n. 6, 2000, p. 32.
- [16] A. Gandini, M. Belgacem, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st editio. Elsevier, 2008.
- [17] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH, 2006.
- [18] T. Umezawa, «Chemistry of Extractives», em *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd Edition., Kyoto, 2000, p. 30.
- [19] M. M. Caldas, J. L. Ferreira, M. Borges, «Boletim do instituto dos produtos florestais - Cortiça», vol. 578, pp. 339–342, 1986.
- [20] L. Gil, «Cortiça: produção, tecnologia e aplicação», Lisboa, 1998.
- [21] Amorim, «A Arte da Cortiça», *Amorim*, 2014. [Em linha]. Disponível em: [http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Brochura\\_Arte\\_Cortica\\_PT\\_Small.pdf](http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Brochura_Arte_Cortica_PT_Small.pdf). [Acedido: 03-Fev-2015].
- [22] Amorim, *Manual de acolhimento*, *Amorim & Irmãos, S.A.* 2014.
- [23] Amorim, «Catálogo», *Amorim*, 2014. [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/>. [Acedido: 04-Fev-2015].
- [24] APCOR, «APCOR - Rolhas de Cortiça», *Associação portuguesa da cortiça*, 2014. [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/rolhas-cortica.htm>. [Acedido: 04-Fev-2015].
- [25] E. C. Federation, «Código Internacional das Práticas Rolheiras.» Celiege, p. 81.
- [26] Amorim, «Amorim - Luxury Unit.» p. 32, 2014.
- [27] «Polymer», *Encyclopaedia Britannica*, 2013. [Em linha]. Disponível em: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468696/polymer>. [Acedido: 27-Fev-2015].
- [28] «Dendrimeros», *Química Nova Interativa*. [Em linha]. Disponível em: [http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=xiYub4g\\_JGFfzc7w\\_POh2aVp7qpBcUJRqcXywboSn0nxRSLqxz0b8Q6em5yPKD1iD87xtBvKwnZ1865si91mnA==](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=xiYub4g_JGFfzc7w_POh2aVp7qpBcUJRqcXywboSn0nxRSLqxz0b8Q6em5yPKD1iD87xtBvKwnZ1865si91mnA==). [Acedido: 03-Mar-2015].
- [29] «Chemical and physical properties», *Paraffin Deposition and control*. [Em linha]. Disponível em: <http://paraffindepositionandcontrol.wikispaces.com/3.+Chemical+and+Physical+Properties>. [Acedido: 27-Fev-2015].
- [30] «Polidimetilsiloxano», *Docsetools*. [Em linha]. Disponível em: [http://docsetools.com/articulos-utiles/article\\_102092.html](http://docsetools.com/articulos-utiles/article_102092.html). [Acedido: 27-Fev-2015].
- [31] L. R. Huisinga, *Investigation of the interactions of cationic polyelectrolytes with anionic surfactants: effects of polymer, surfactant and solution properties*. 2008.



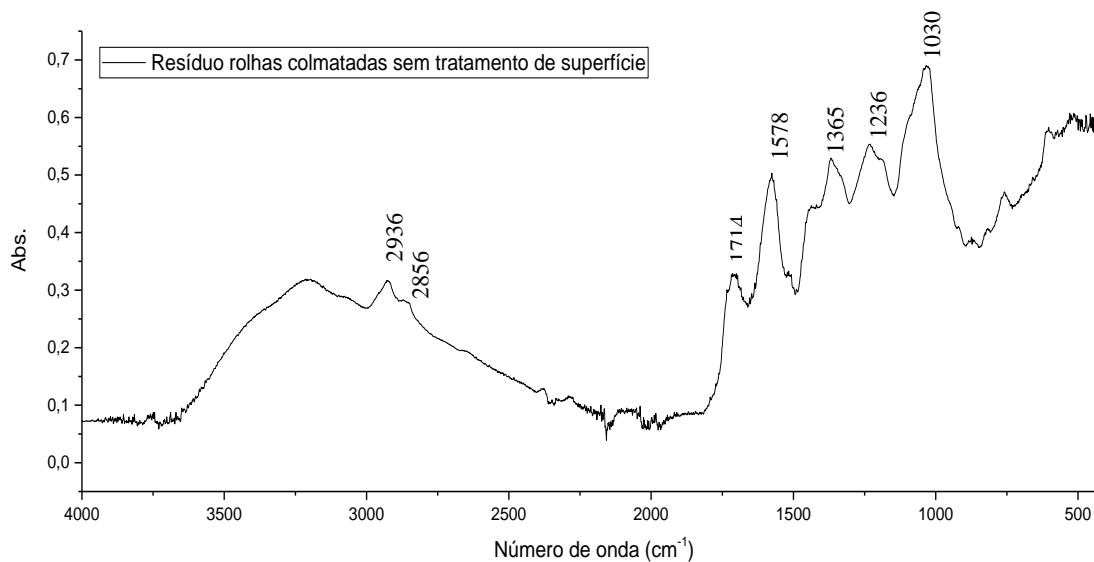
- [32] T. R. Keenan, «Gelatin», em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition., vol. 12, 2000, pp. 436–448.
- [33] X. Li, Q. Shen, Y. Su, F. Tian, Y. Zhao, D. Wang, «Structure-Function relationship of calcium alginate hydrogels: A novel crystal forming engeneering», *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, pp. 3470–3476, 2009.
- [34] S. H. Voragen, A. C. J., Rolin, C., Marr, B. U., Challen, I., Riad, A., Lebbar, R., Knutsen, «Polysaccharides», em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2003, pp. 15701–15732.
- [35] M. Morton, «Elastomers, synthetic», em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition., vol. 9, n. 2, 2000, pp. 550–567.
- [36] M. a. Pantoja-Castro, González-Rodríguez, «Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannis and acid tannic», *Rev. Latinoam. Quim.*, vol. 39, n. 3, pp. 107–112, 2012.
- [37] A. Ricci, K. J. Olejar, G. P. Parpinello, P. A. Kilmartin, A. Versari, «Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins», *Appl. Spectroscopy Rev.*, vol. 50, n. 5, pp. 407–442, 2015.
- [38] S. M. Rocha, B. J. Goodfellow, I. Delgadillo, C. P. Neto, A. M. Gil, «Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 28, n. 2, pp. 107–119, 2001.
- [39] G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

## Apêndices

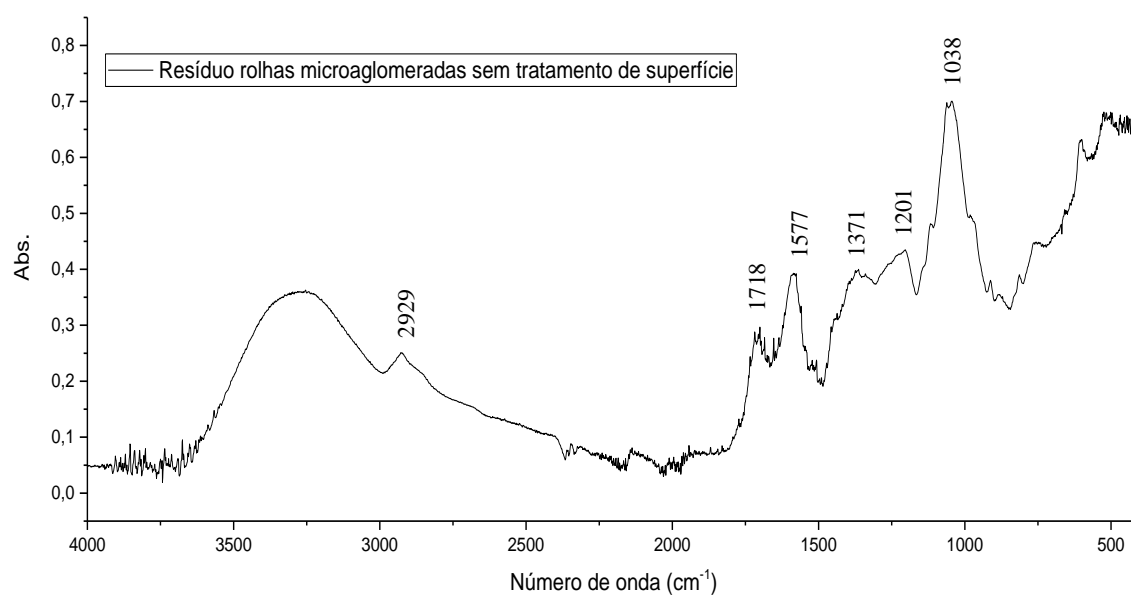
### Apêndice A - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas sem tratamento de superfície.



**Figura A.1 – Espectro MIR do resíduo seco proveniente da extração obtida em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**

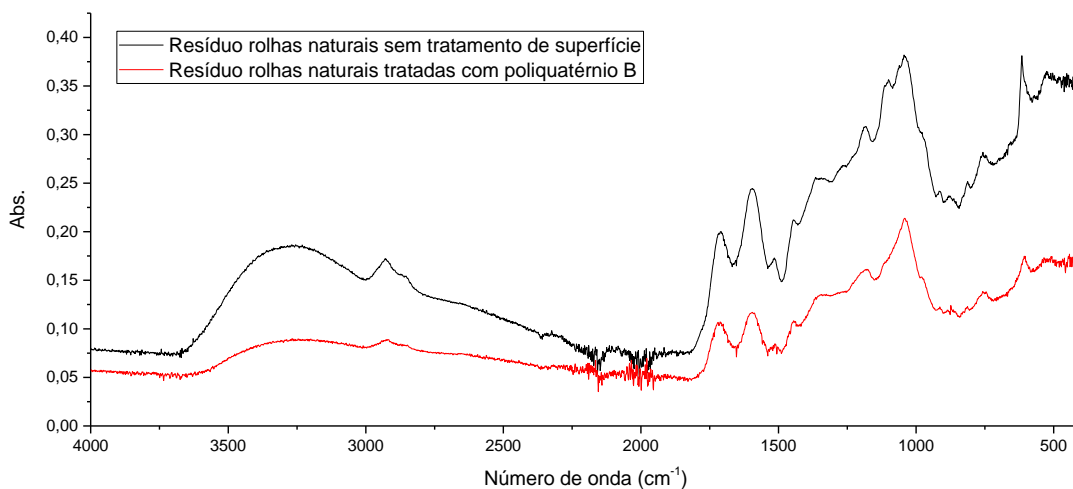


**Figura A.2 – Espectro MIR do resíduo seco proveniente da extração obtida em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**

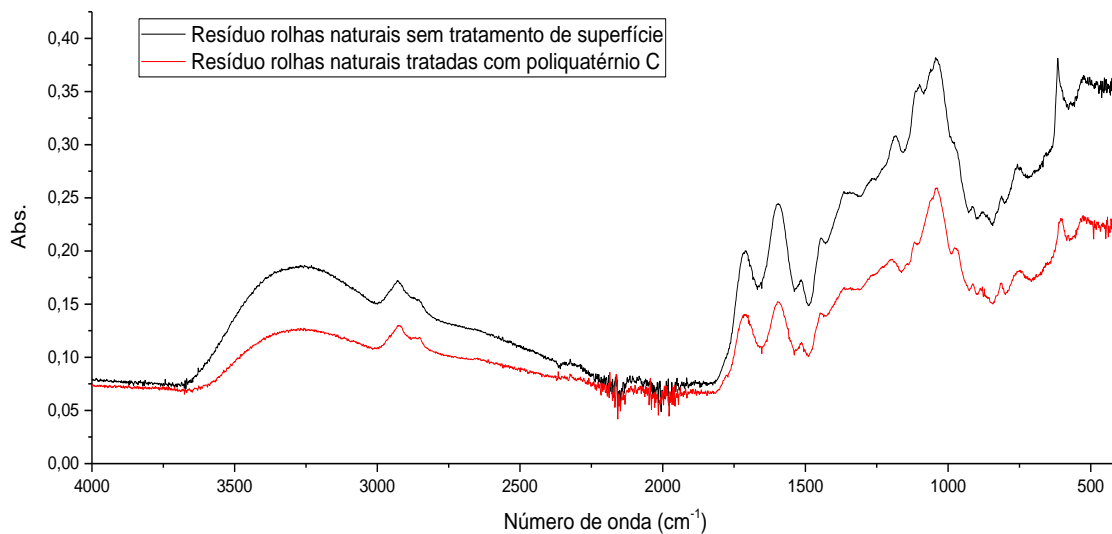


**Figura A.3 – Espectro MIR do resíduo seco proveniente da extração obtida em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**

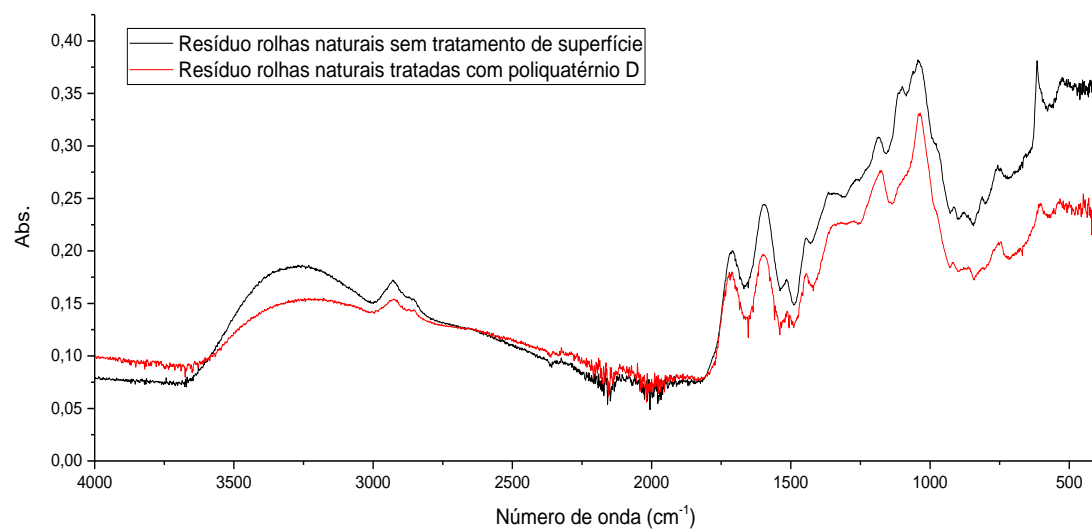
**Apêndice B - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais, colmatadas e microaglomeradas tratadas com os vários tipos de poliquatérnio**



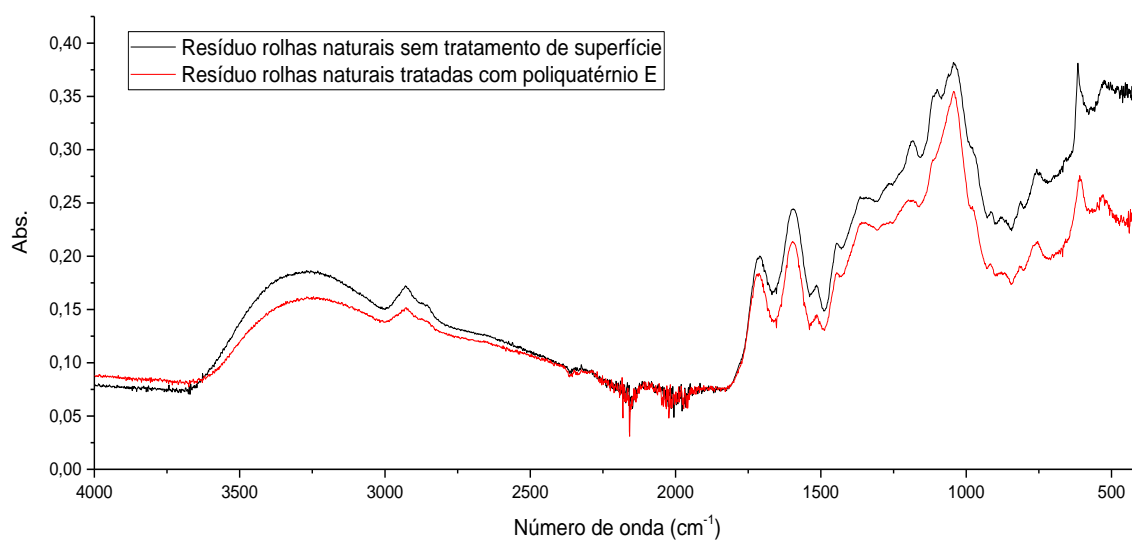
**Figura B.1 – Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio B a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



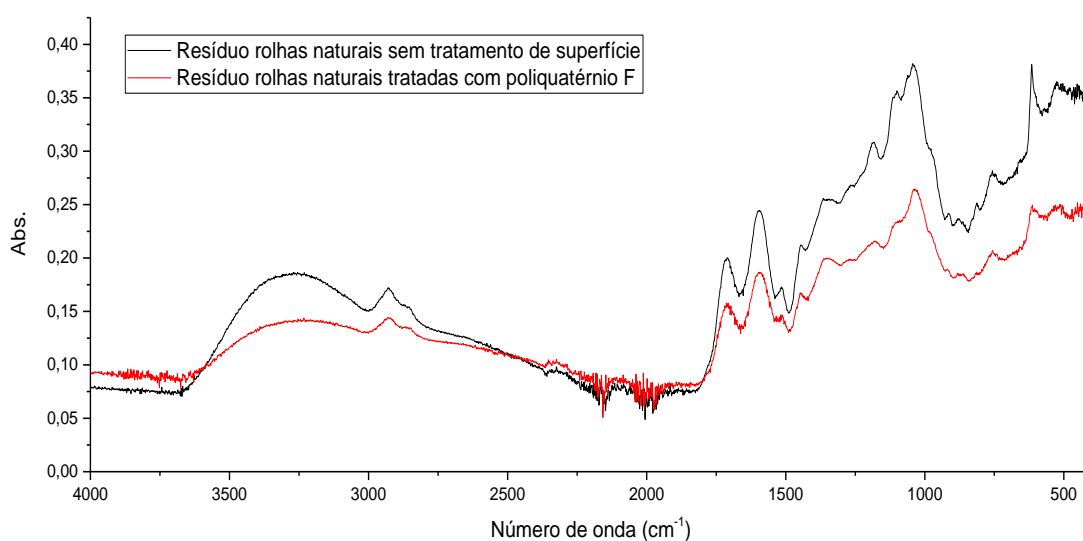
**Figura B.2 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio C a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



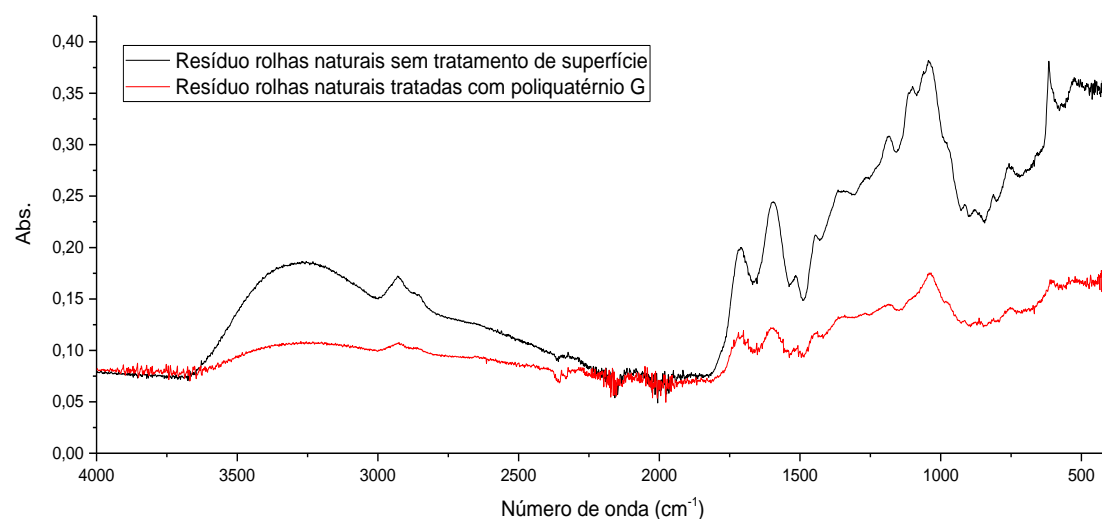
**Figura B.3 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio D a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



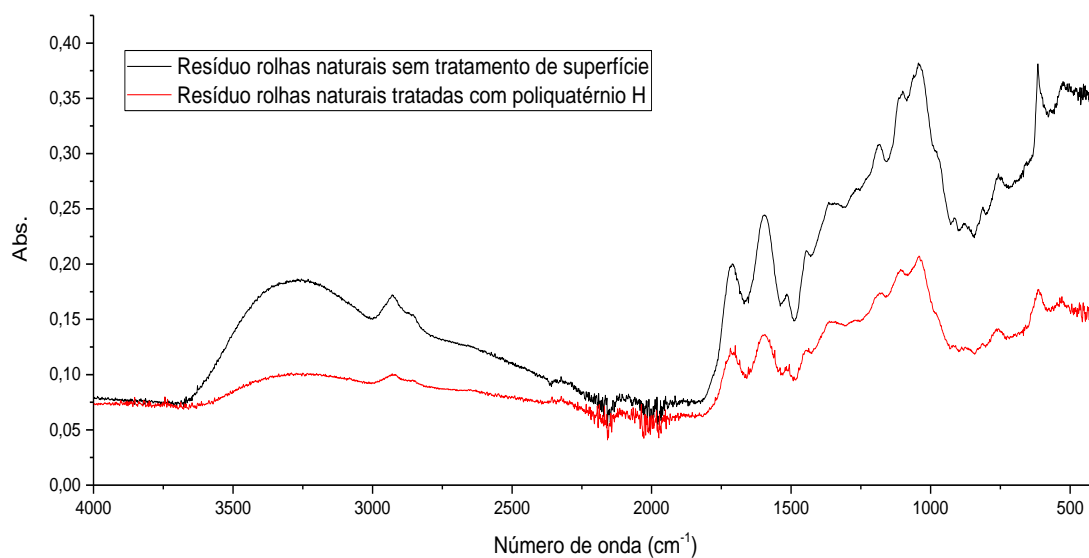
**Figura B.4 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio E a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



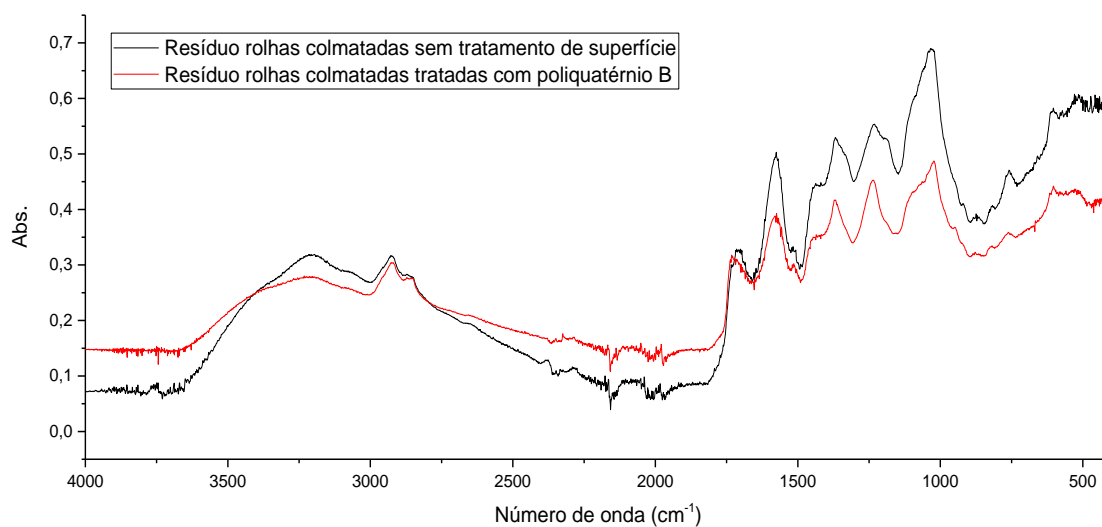
**Figura B.5 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio F a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



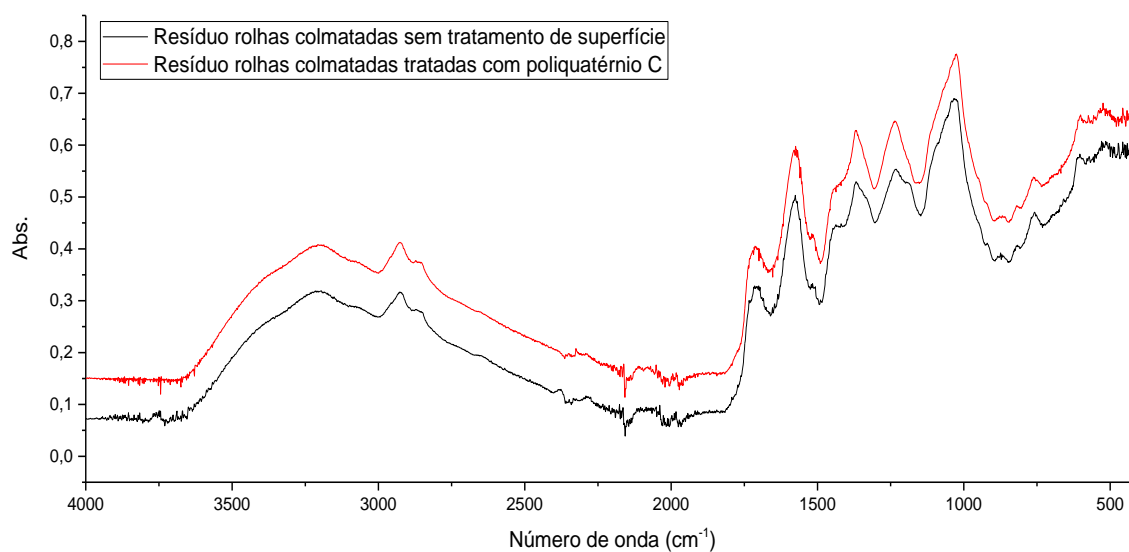
**Figura B.6 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio G a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



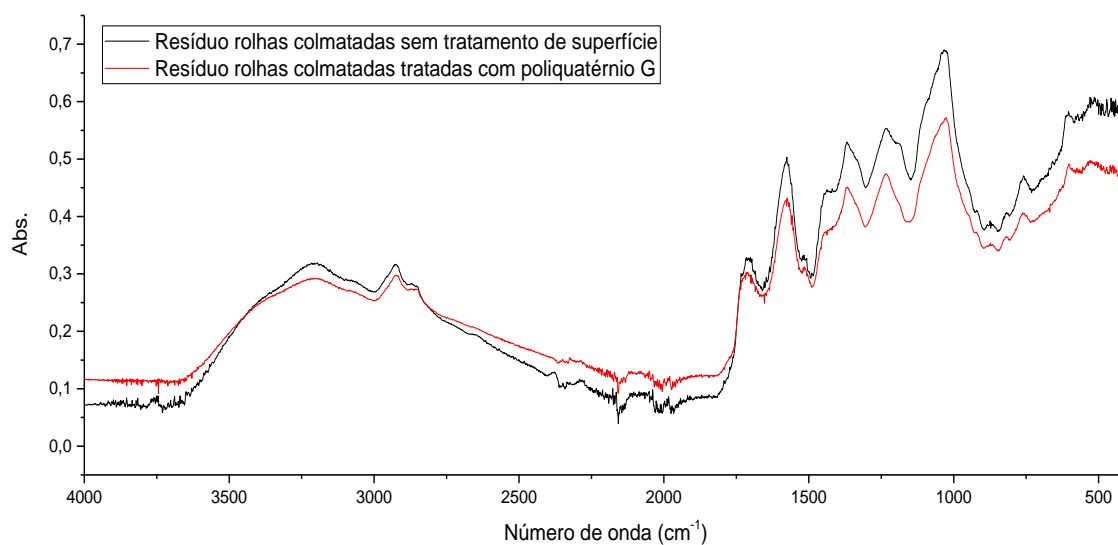
**Figura B.7 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio H a 0,5% e em rolhas naturais sem tratamento de superfície.**



**Figura B.8 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio B a 0,5% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**

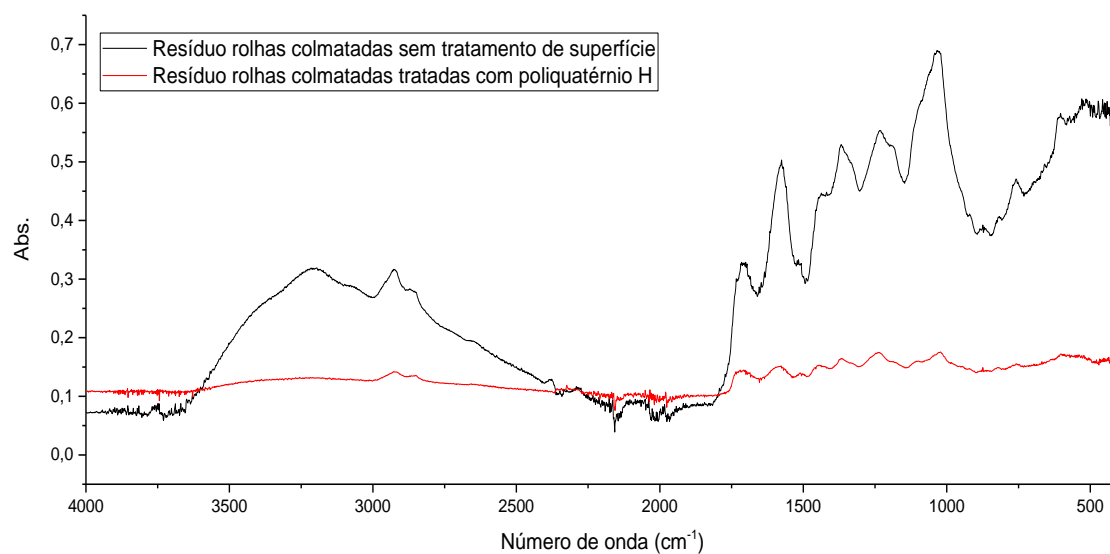


**Figura B.9 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio C a 0,5% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**

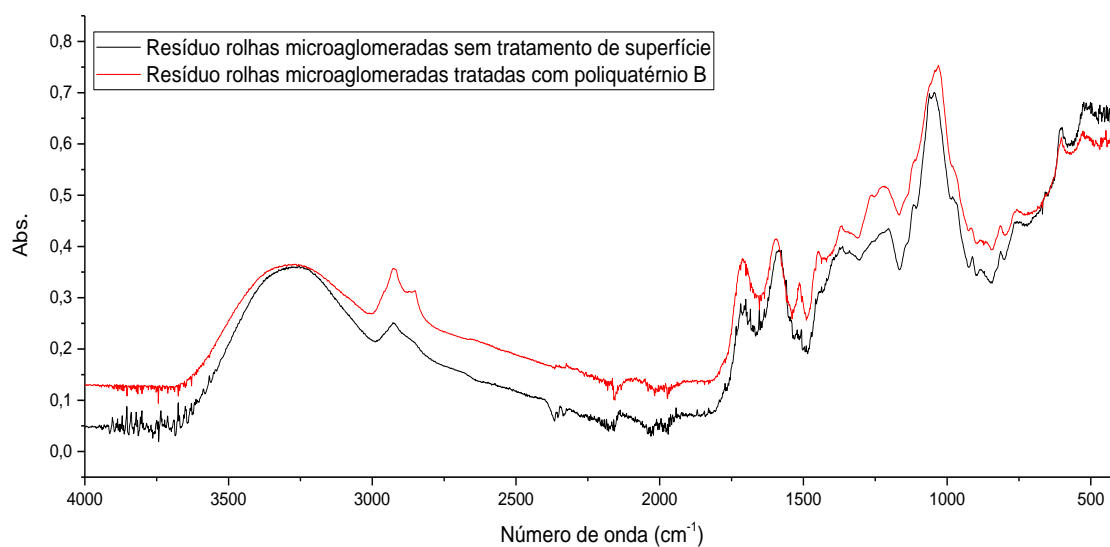


**Figura B.10 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio G a 0,5% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**

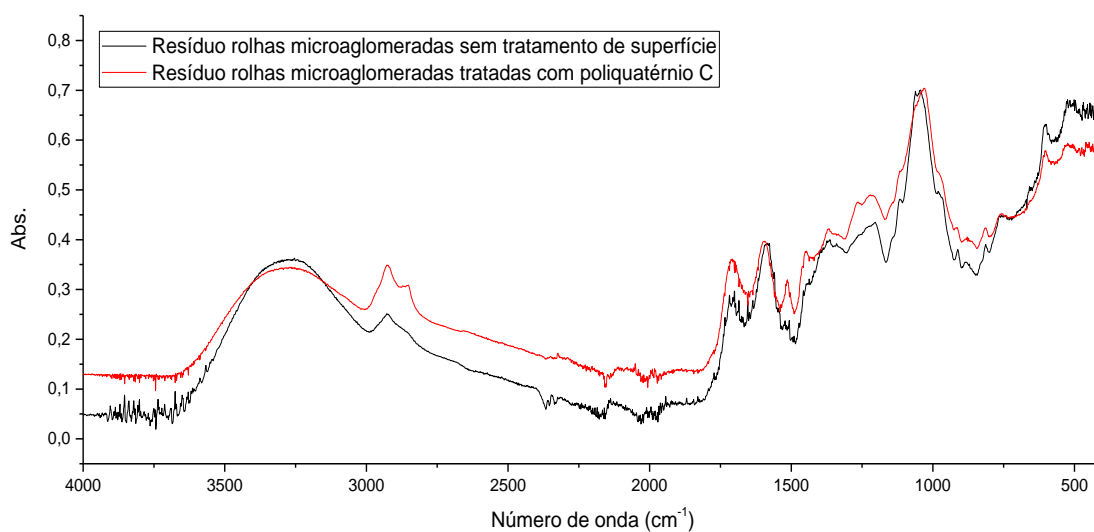




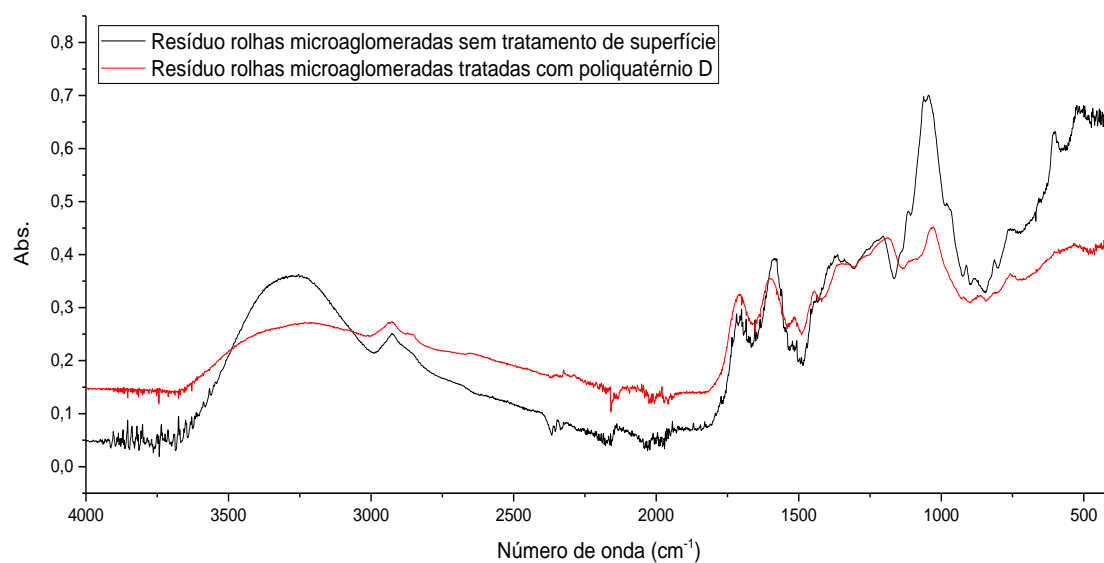
**Figura B.11 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio H a 0,5% e em rolhas colmatadas sem tratamento de superfície.**



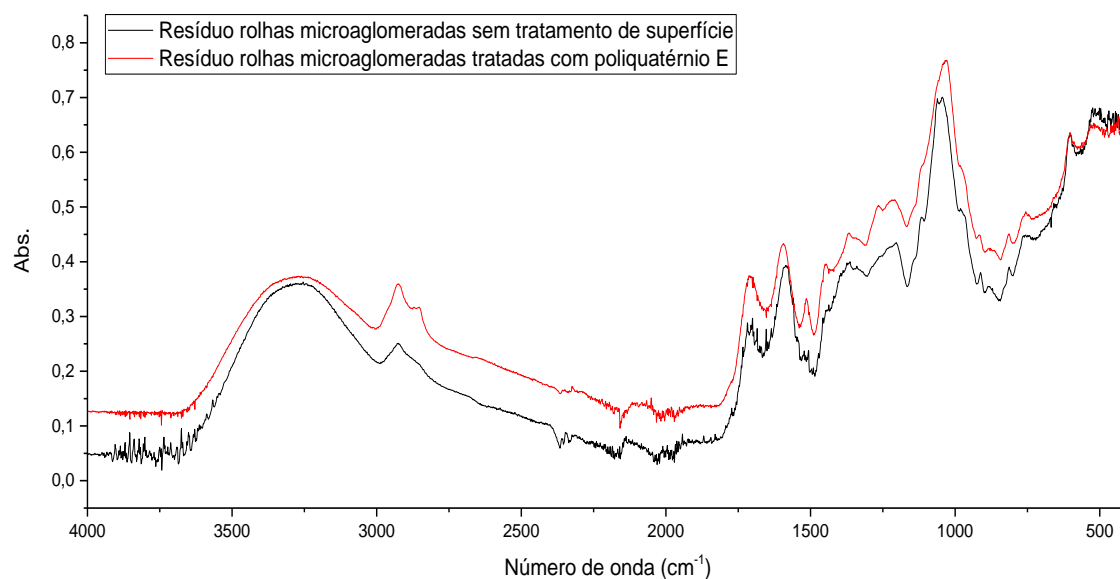
**Figura B.12 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio B a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



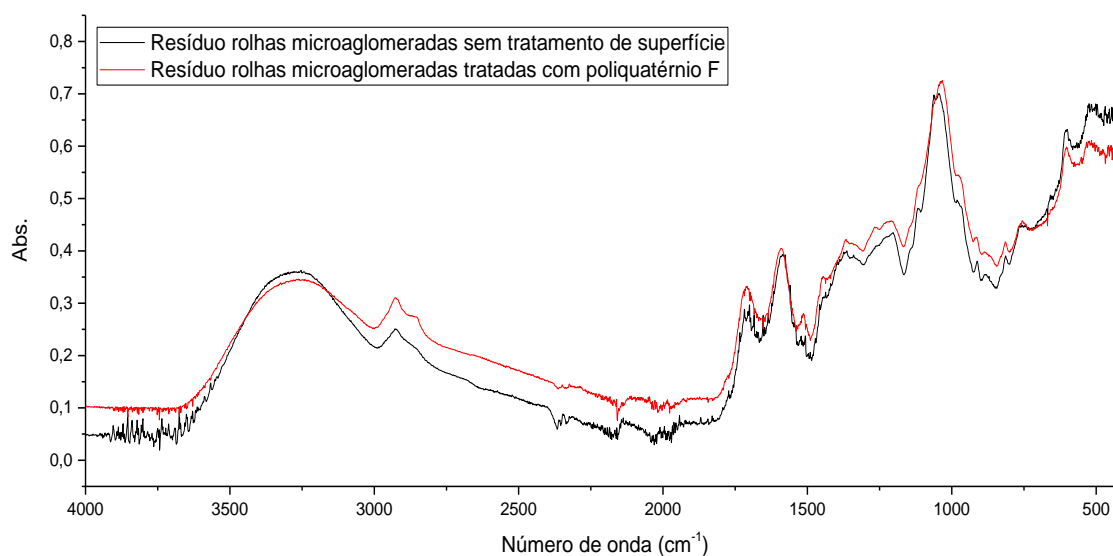
**Figura B.13 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio C a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



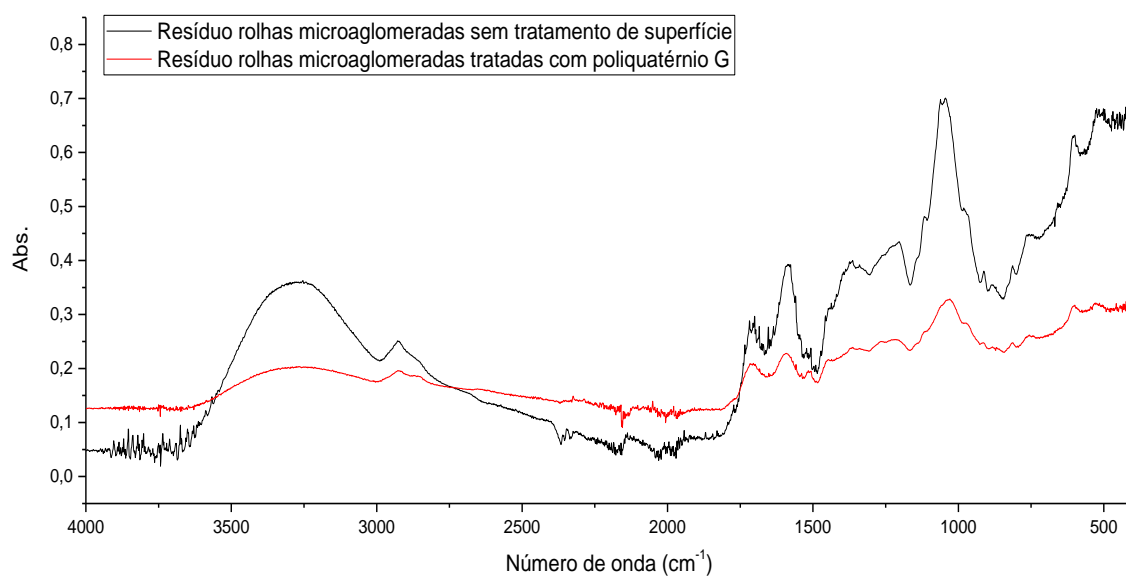
**Figura B.14 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio D a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



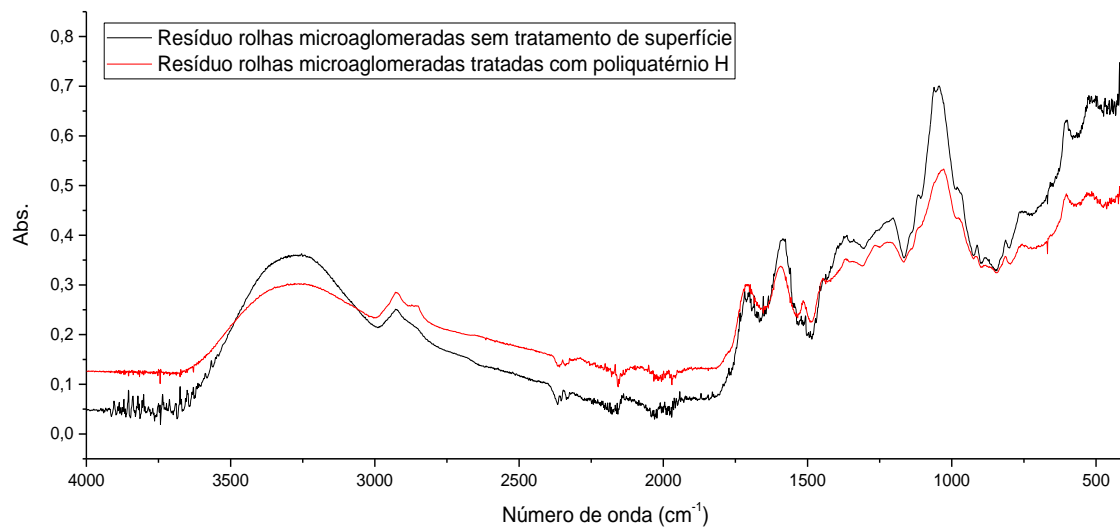
**Figura B.15 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio E a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



**Figura B.16 - Espectros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio F a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



**Figura B.17 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio G a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**



**Figura B.18 - Espetros MIR dos resíduos secos provenientes das extrações obtidas em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio H a 0,5% e em rolhas microaglomeradas sem tratamento de superfície.**

## Apêndice C – Resultados dos ensaios de teor de pó

**Tabela C.1 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com dois dos tratamentos tradicionais.**

TS	Medição	mi (g)	mf (g)	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
Parafina baixo ponto de fusão	1	46,4484	46,4560	1,0	1,1	0,5	≤1,5
	2	47,7310	47,7355	0,6			
	3	26,4089	26,4151	0,8			
	4	26,0925	26,1060	1,7			
	5	25,2440	25,2564	1,5			
Parafina baixo ponto de fusão e silicone	1	25,7922	25,7959	0,5	0,8	0,4	
	2	47,1105	47,1182	1,0			
	3	25,0155	25,0187	0,4			
	4	25,9083	25,9182	1,2			
	5	26,1818	26,1908	1,1			

**Tabela C.2 – Resultados de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com poliquatérnio – 67.**

Poliquatérnio - 67	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Teor em pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
A	1	25,9397	25,9403	0,0	0,1	0,19	≤ 1,5
	2	26,6224	26,6245	0,3			
B	1	25,1521	25,1537	0,2	0,2	0,06	
	2	24,7687	24,7696	0,1			
C	1	47,1110	47,1135	0,3	0,2	0,13	
	2	25,6605	25,6615	0,1			
D	1	26,0055	26,0057	0,0	0,0	0,02	
	2	25,9330	25,9334	0,0			
E	1	25,3635	25,3638	0,0	0,1	0,02	
	2	25,1647	25,1652	0,1			
F	1	25,1511	25,1533	0,3	0,2	0,09	
	2	25,8101	25,8113	0,2			
G	1	26,3240	26,3247	0,1	0,1	0,04	
	2	25,8797	25,8809	0,2			
H	1	25,5486	25,5511	0,3	0,2	0,11	
	2	26,2432	26,2445	0,2			

**Tabela C. 3 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas colmatadas tratadas com poliquatérnio – 67.**

Poliquatérnio - 67	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Teor em pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
A	1	26,3450	26,3491	0,5	0,4	0,19	≤ 2,0
	2	25,3637	25,3657	0,2			
B	1	24,7344	24,7363	0,2	0,5	0,36	
	2	26,5047	26,5107	0,8			
C	1	25,6483	25,6511	0,4	0,3	0,12	
	2	26,1813	26,1827	0,2			
G	1	25,1647	25,1676	0,4	0,4	0,02	
	2	25,8112	25,8139	0,3			
H	1	25,1513	25,1576	0,8	0,6	0,34	
	2	26,3239	26,3264	0,3			

**Tabela C. 4 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas microaglomeradas tratadas com poliquatérnio – 67-**

Poliquatérnio - 67	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Teor em pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
A	1	26,1796	26,1815	0,2	0,2	0,02	≤ 1,0
	2	25,3635	25,3652	0,2			
B	1	26,3115	26,3153	0,5	0,4	0,07	
	2	24,7344	24,7374	0,4			
C	1	26,2634	26,2658	0,3	0,3	0,04	
	2	48,5542	48,5571	0,4			
D	1	47,5024	47,5066	0,5	0,5	0,03	
	2	48,5260	48,5299	0,5			
E	1	25,3396	25,3421	0,3	0,3	0,04	
	2	25,8103	25,8133	0,4			
F	1	26,1808	26,1834	0,3	0,3	0,04	
	2	25,3157	25,3178	0,3			
G	1	25,7671	25,7712	0,5	0,4	0,11	
	2	25,7693	25,7721	0,3			
H	1	45,4388	45,4422	0,4	0,4	0,01	
	2	45,7542	45,7577	0,4			

**Tabela C. 5 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com gelatina e gel de alginato.**

Tratamento de superfície	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
Gelatina (0,5%)	1	25,5537	25,5565	0,4	0,3	0,14	≤ 1,5
	2	25,6178	25,6190	0,2			
Gelatina (1%)	1	26,1772	26,1795	0,3	0,2	0,12	
	2	25,4446	25,4455	0,1			
Gel de alginato (0,5%)	1	26,0048	26,0064	0,2	0,1	0,09	
	2	25,9420	25,9426	0,1			

**Tabela C. 6 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas naturais tratadas com as várias combinações de parafina e silicone.**

TS	Concentração	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
Emulsão de parafina APF e elastômero	Baixa	46,2724	46,2771	0,6	0,4	0,23	≤ 1,5
		26,1132	26,1153	0,3			
	Média	25,8786	25,8820	0,4	0,3	0,24	
		25,8849	25,8856	0,1			
	Elevada	25,8356	25,8369	0,2	0,3	0,14	
		26,3850	26,3879	0,4			
Parafina APF e elastômero	Baixa	25,9800	25,9813	0,2	0,2	0,16	
		26,8288	Erro	-			
	Média	25,6474	25,6481	0,1	0,2	0,11	
		25,7037	25,7056	0,2			
	Elevada	25,4970	25,5006	0,4	0,3	0,17	
		26,0395	26,0412	0,2			
Elastômero	Baixa	24,9072	24,9091	0,2	0,3	0,04	
		27,2053	27,2077	0,3			
	Média	26,3252	26,3263	0,1	0,1	0,01	
		25,0933	25,0945	0,2			
	Elevada	26,0075	26,0095	0,2	0,3	0,02	
		25,9795	25,9817	0,3			
Revestimento e elastômero	Baixa	25,3019	25,3115	1,2	0,9	0,42	
		25,8100	25,8148	0,6			
	Média	26,1294	26,1332	0,5	0,4	0,15	
		25,2112	25,2133	0,3			
	Elevada	25,4134	25,4184	0,6	0,6	0,04	
		25,9426	25,9472	0,6			

**Tabela C. 7 – Valores de teor de pó obtidos em rolhas tratadas com copolímero de silicone.**

Tipo de rolha	Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)	DP	Ref.
Natural	Menor	1	25,6303	25,6315	1,2	1,2	0,07	≤ 1,5
		2	26,5197	26,5208	1,1			
	Média	1	25,4804	25,4805	0,1	0,0	0,07	
		4	24,9043	24,9041	0,0			
	Elevada	1	46,8820	46,8822	0,2	0,1	0,14	
		2	25,4382	25,4382	0,0			
Colmatada	Menor	1	25,4436	25,4441	0,5	0,4	0,14	≤ 2,0
		2	26,0771	26,0774	0,3			
	Média	1	46,9501	46,9491	0,0	0,0	0,00	
		2	47,4738	47,4733	0,0			
	Elevada	1	25,5073	25,5074	0,1	0,1	0,07	
		2	25,7270	25,7272	0,2			
Microaglomerada	Menor	1	26,7809	26,7816	0,7	0,8	0,07	≤ 1,0
		2	25,8928	25,8936	0,8			
	Média	1	25,6708	25,6703	0,0	0,1	0,14	
		2	25,1640	25,1642	0,2			
	Elevada	1	26,0230	26,0231	0,1	0,1	0,07	
		2	25,4693	25,4695	0,2			



## Apêndice D – Resultados absorção em estufa

**Tabela D. 1 – Quantidade de água e etanol absorvida em rolhas naturais tratadas com emulsão de parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone.**

Líquido		Água destilada					Solução hidroalcoólica 50% (v/v)				
Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP
Baixa	1	5,0145	7,7731	55,0	<b>65,0</b>	<b>6,60</b>	4,8425	9,1719	89,0	<b>89,0</b>	<b>8,86</b>
	2	4,5486	7,7220	70,0			4,4809	8,1221	81,0		
	3	4,9204	8,2204	67,0			5,1454	9,5192	85,0		
	4	4,4176	7,5372	71,0			4,7354	8,8307	86,0		
	5	4,4387	7,1714	62,0			4,5585	9,3186	104,0		
Média	1	4,7209	7,7345	63,8	<b>64,7</b>	<b>6,94</b>	4,5081	8,0221	77,9	<b>83,3</b>	<b>9,63</b>
	2	4,4537	7,4707	67,7			4,3316	8,1782	88,8		
	3	5,0490	8,1436	61,3			4,4192	8,2164	85,9		
	4	5,3085	8,2792	56,0			5,1409	9,9861	94,2		
	5	4,8783	8,5090	74,4			4,5393	7,7021	69,7		
Elevada	1	4,9510	8,0943	63,5	<b>64,4</b>	<b>11,14</b>	4,9885	10,4152	108,8	<b>105,0</b>	<b>8,73</b>
	2	5,6550	8,3141	47,0			5,2855	10,2226	93,4		
	3	4,8686	8,3039	70,6			4,6370	9,9481	114,5		
	4	4,6465	7,6300	64,2			5,0875	10,6734	109,8		
	5	4,3939	7,7714	76,9			4,7576	9,4445	98,5		

**Tabela D. 2 - Quantidade de água e etanol absorvida em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão e elastômero de silicone.**

Líquido		Água destilada					Solução hidroalcoólica 50% (v/v)				
Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP
Baixa	1	4,4517	8,2326	85,0	<b>64,2</b>	<b>25,32</b>	4,9637	10,9844	121,0	<b>98,8</b>	<b>19,32</b>
	2	5,0072	8,2862	65,0			5,0307	9,0369	80,0		
	3	5,3771	9,6473	79,0			5,7692	11,9310	107,0		
	4	5,1731	6,2594	21,0			4,4915	9,3657	109,0		
	5	5,1742	8,8292	71,0			5,1998	9,1978	77,0		
Média	1	4,7772	8,3961	75,8	<b>78,1</b>	<b>12,50</b>	5,1896	9,4126	81,4	<b>82,8</b>	<b>8,54</b>
	2	5,1890	9,6841	86,6			5,0833	8,9462	76,0		
	3	5,0126	8,9471	78,5			4,3091	7,5458	75,1		
	4	4,4763	8,5488	91,0			5,0249	9,8530	96,1		
	5	4,9697	7,8816	58,6			4,8926	9,0780	85,5		
Elevada	1	5,0558	8,3349	64,9	<b>69,7</b>	<b>8,22</b>	4,7047	9,8042	108,4	<b>98,6</b>	<b>6,45</b>
	2	4,7414	7,9310	67,3			4,8334	9,2200	90,8		
	3	4,8006	8,6530	80,2			4,8902	9,7305	99,0		
	4	5,2085	8,3374	60,1			4,9057	9,6001	95,7		
	5	4,5624	8,0209	75,8			5,1275	10,2053	99,0		

**Tabela D.3 - Quantidade de água e etanol absorvida em rolhas naturais tratadas com elastômero de silicone.**

Líquido		Água destilada					Solução hidroalcoólica 50% (v/v)				
Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP
Baixa	1	5,0493	8,4841	68,0	<b>67,0</b>	<b>6,20</b>	4,3998	7,9640	81,0	<b>91,6</b>	<b>6,50</b>
	2	4,8699	8,2581	70,0			4,9017	9,3093	90,0		
	3	4,8710	8,5133	75,0			4,6912	9,1754	96,0		
	4	4,7681	7,5894	59,0			4,6599	9,1647	97,0		
	5	4,4776	7,3207	63,0			4,3653	8,4642	94,0		
Média	1	5,0770	8,0426	58,4	<b>68,2</b>	<b>5,66</b>	4,3319	8,0316	85,4	<b>85,6</b>	<b>4,30</b>
	2	4,3340	7,4740	72,5			4,8981	9,0203	84,2		
	3	4,5412	7,7490	70,6			4,3228	7,7626	79,6		
	4	4,4608	7,6321	71,1			4,5332	8,6675	91,2		
	5	4,9051	8,2575	68,3			4,5279	8,4954	87,6		
Elevada	1	4,8515	8,0593	66,1	<b>68,8</b>	<b>2,53</b>	4,6167	8,6250	86,8	<b>100,4</b>	<b>14,06</b>
	2	4,5933	7,7578	68,9			4,7825	10,3786	117,0		
	3	4,5517	7,5757	66,4			4,8547	9,3650	92,9		
	4	4,3026	7,3635	71,1			4,7156	9,0168	91,2		
	5	4,5646	7,8284	71,5			4,7451	10,1637	114,2		

**Tabela D.4 - Quantidade de água e etanol absorvida em rolhas naturais tratadas com revestimento e elastômero de silicone.**

Líquido		Água destilada					Solução hidroalcoólica 50% (v/v)				
Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP
Baixa	1	4,3584	7,8075	79,0	<b>76,4</b>	<b>6,02</b>	4,6595	8,3075	78,0	<b>90,6</b>	<b>22,31</b>
	2	4,5556	7,7475	70,0			4,4600	10,2526	130,0		
	3	4,4696	8,0235	80,0			4,4673	7,8906	77,0		
	4	4,4095	7,4800	70,0			4,6024	8,5656	86,0		
	5	4,1895	7,6683	83,0			4,7327	8,6118	82,0		
Média	1	4,5392	7,8674	73,3	<b>75,0</b>	<b>5,83</b>	5,1936	8,6994	67,5	<b>79,6</b>	<b>10,05</b>
	2	4,8087	8,0153	66,7			4,6773	8,0794	72,7		
	3	4,8437	8,6667	78,9			4,5421	8,1541	79,5		
	4	4,6106	8,3860	81,9			4,5115	8,3716	85,6		
	5	4,2930	7,4690	74,0			4,9761	9,5953	92,8		
Elevada	1	4,5212	8,3581	84,9	<b>74,1</b>	<b>8,31</b>	4,5824	9,6423	110,4	<b>83,7</b>	<b>22,03</b>
	2	4,8780	7,9706	63,4			4,9384	9,0969	84,2		
	3	4,5705	7,8267	71,2			4,5477	7,5170	65,3		
	4	4,7712	8,5721	79,7			4,5578	7,2342	58,7		
	5	4,8421	8,3044	71,5			4,4661	8,9313	100,0		

**Tabela D. 5 - Quantidade de água e etanol absorvida em rolhas naturais tratadas com parafina de alto ponto de fusão.**

Líquido		Água destilada					Solução hidroalcoólica 50% (v/v)				
Concentração	Medição	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Absorção (%)	Média (%)	DP
Baixa	1	4,8765	8,8434	81,3	<b>74,2</b>	<b>7,32</b>	5,4556	9,5827	75,6	<b>84,7</b>	<b>7,02</b>
	2	5,7363	10,0037	74,4			5,8407	11,0533	89,2		
	3	5,6952	9,6941	70,2			5,4315	9,9693	83,5		
	4	5,8099	9,5313	64,1			6,028	10,9254	81,2		
	5	5,5143	9,9725	80,8			5,6658	10,9758	93,7		
Média	1	5,5181	9,5845	73,7	<b>77,3</b>	<b>6,84</b>	4,9614	8,899	79,4	<b>84,1</b>	<b>5,26</b>
	2	5,7863	10,0108	73,0			5,6532	10,3514	83,1		
	3	5,0265	9,308	85,2			5,3483	10,1489	89,8		
Elevada	1	5,2708	9,3597	77,6	<b>71,6</b>	<b>8,61</b>	5,6146	10,3092	83,6	<b>93,0</b>	<b>6,38</b>
	2	5,2158	8,3955	61,0			5,8135	11,678	100,9		
	3	5,7514	10,336	79,7			5,5309	10,8546	96,3		
	4	5,5239	9,0445	63,7			5,0795	9,7986	92,9		
	5	5,5041	9,6904	76,1			5,4489	10,44	91,6		